VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POROVNÁNÍ METOD PRO MĚŘENÍ TLOUŠŤKY VRSTEV NA TVAROVĚ SLOŽITÝCH A MULTIVRSTEVNATÝCH DÍLECH

COMPARISON OF METHODS FOR MEASURING THE THICKNESS OF LAYERS ON COMPLEX AND MULTI-LAYERED PARTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE Kryštof Koller
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1332/2018	Akademický rok:	2018/19
Ústav:	Ústav chemie materiálů		
Student:	**Kryštof Koller**		
Studijní program:	Chemie a chemické technologie		
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů		
Vedoucí práce:	**Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.**		

Název bakalářské práce:

Porovnání metod pro měření tloušťky vrstev na tvarově složitých a multivrstevnatých dílech

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je porovnat a vyhodnotit optimální metodu pro měření tlouštěk jednotlivých vrstev na multivrstevnatých povlacích pro průmyslové použití. Multivrstevnaté povlaky budou připraveny jak na tvarově jednoduchých, tak i na tvarově složitých vzorcích.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kryštof Koller student(ka)	Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D. vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá metodami pro měření tloušťky kovových vrstev na polymerních, tvarově složitých a multivrstevnatých dílech. Praktická část zahrnuje nalezení optimální metody po zohlednění časové náročnosti, přesnosti a praktičnosti metody pro průmyslová využití.

ABSTRACT

This thesis deals with methods for measuring the thickness of metal layers on polymeric, complex and multi-layered parts. Research includes finding the optimal method while considering the time limitation, preciseness and practicality of the method for industrial use.

KLÍČOVÁ SLOVA

pokovování plastů, XRF, CCC, světelná mikroskopie

KEYWORDS

plating on plastics, XRF, CCC, light microscopy

KOLLER, Kryštof. *Porovnání metod pro měření tloušťky vrstev na tvarově složitých a multivrstevnatých dílech.* Brno, 2019. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115995. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaromír Wasserbauer.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně. Práce může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Kryštof Koller

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména firmě LARS Chemie, spol. s r.o., jmenovitě Ing. Pavlu Krejčímu za poskytnutí příležitosti zpracovat bakalářskou práci v této firmě a Ing. Tomáši Chárovi za odbornou pomoc, cenné rady a připomínky v celém průběhu vzniku práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Jaromíru Wasserbauerovi, Ph.D. za vedení této práce, připomínky ke korektuře a pomoc při měření.

OBSAH

1. ÚVOD

Tématem práce je srovnání metod pro měření tloušťky jednotlivých kovových povlaků, nanesených pomocí elektrolýzy na polymerní substrát a následné vyhodnocení nejvhodnější metody pro průmyslové aplikace.

Principy galvanické povrchové úpravy kovů jsou známy již z 19. století. Pokovování plastů se ovšem ve větším měřítku začalo komerčně využívat v druhé polovině 20. století. Mezi přednosti povrchově upravených plastů patří malá hustota polymerů, nízké výrobním náklady, dobrá korozivzdornost a vzhled. Takováto povrchová úprava nalézá využití zejména v automobilovém průmyslu, kde je snižování hmotnosti spojeno s velmi žádoucí úsporou paliv a nižší produkcí emisí.

Cíloví zákazníci galvanoven, tedy automobilky, samozřejmě vyžadují minimální tloušťky jednotlivých povlaků zejména z důvodu záruky korozní odolnosti. V galvanovnách tedy musí dojít k změření tloušťky povlaků, aby byla ze strany výrobce ověřena požadovaná kvalita a zboží mohlo být expedováno do rukou zákazníka.

V této práci se bude měření tloušťky povlaků uskutečňovat metodami rentgenové fluorescenční spektrometrie, coulometrie za řízeného proudu a světelné mikroskopie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

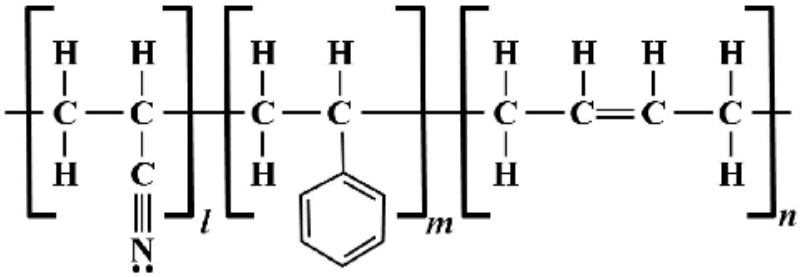
2.1. Plasty vhodné k pokovení

V posledních desetiletích výrazně vzrostlo využití plastů (zvláště pak termoplastů) v automobilovém průmyslu. Motivací k této skutečnosti je zejména snížení hmotnosti, se kterou jde ruku v ruce snížení emisí [1].

2.1.1. ABS

Akrylonitril-butadien-styren, neboli ABS je terpolymer (tj. polymer tvořen třemi druhy meru), který je kombinací monomerů akrylonitril-butadien-styren. Oproti běžnému polystyrenu disponuje mnohem lepší chemickou odolností a houževnatostí, přičemž si zachovává dostatečnou tuhost [2][3][4].

Během výroby je nutnou podmínkou oddělit přípravu elastomerního podílu, ve kterém převládá butadien, a dokonale jej dispergovat v kopolymeru styrenu s akrylonitrilem. Produkty prostého smíchání homopolymerů PAN, PS, PB i současné polymerace všech monomerů dávají vzniknout nepoužitelným směsím. Dva základní postupy výroby ABS se rozlišují na základě způsobu dispergace. Pokud dochází k dispergaci mechanickým mísením butadien-akrylonitrilového kaučuku se styren-akrylonitrilovým kopolymerem, jedná se o tzv. mísení. Pokud se na předem připravený elastomer nejdříve do daného stupně naroubují monomery styrenu a akrylonitrilu a posléze se tento produkt smísí s kopolymerem styren-akrylonitril, jedná se o tzv. roubování. Jelikož jsou ve spojité fázi styren-akrylonitrilového kopolymeru rozptýleny drobné částice polybutadienového kaučuku, představuje tento polymer v podstatě kaučukem modifikovaný SAN. Morfologickou strukturu má ABS podobnou jako houževnatý polystyren [5].

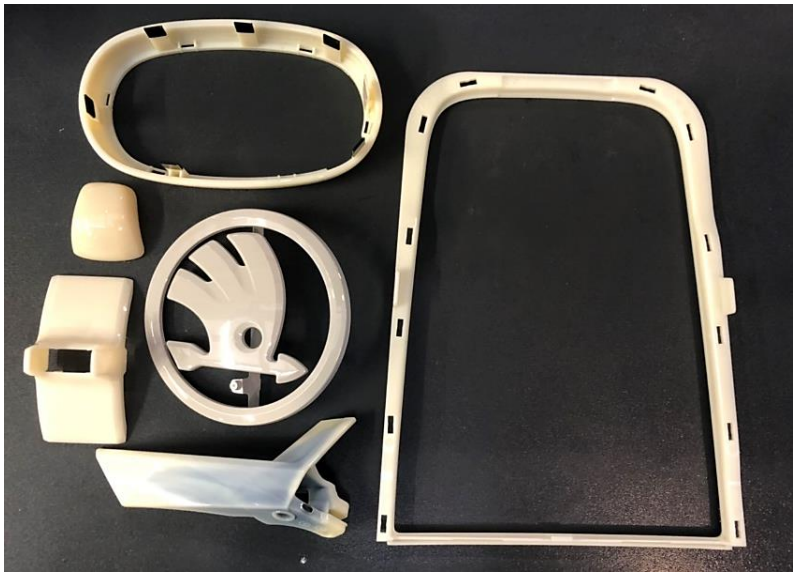


Obr. č. 1 – Strukturní vzorec ABS [6]

Polymery ABS vyrobené technikou roubování mají ve srovnání s produkty mísení lepší kvalitu. Jsou tepelně stálejší, mají lepší reologické vlastnosti a vzhled. Obecně mají komerční akrylonitril-butadien-styreny charakteristickou houževnatost, dobré mechanické vlastnosti, snadnou zpracovatelnost, malý elektrostatický náboj, chemickou odolnost, tvrdý a lesklý povrch a hezký vzhled. Slabiny ABS spočívají v malé odolnosti vůči povětrnosti a světelnému stárnutí [5].

Tento polymer lze zpracovávat metodou vstřikování, válcování, vyfukování, lisování i tvarování za tepla. Není problém jej lepit, svařovat a povrchově upravovat. Galvanickým pokovením se zvýší produktu celková pevnost, odolnost proti rozpouštědlům a povětrnostní i tvarová stálost [5].

Jeho výroba je o něco nákladnější, než výroba houževnatého polyesteru či polyolefinů, zároveň je však jeho cena nižší než cena polyamidů. Velká rozmanitost využití a jeho cena dělá z tohoto terpolymeru jeden z nejpoužívanějších technických termoplastů. Používá se pro vnitřní a vnější dílce automobilového průmyslu, spotřebiče v domácnosti (pračky, ledničky, vysavače), zavazadla, nábytek, optické přístroje, potrubí a mnoho dalšího [5][7].



Obr. č. 2 – ABS, ABS/PC dílce firmy LARS Chemie, spol. s r.o.

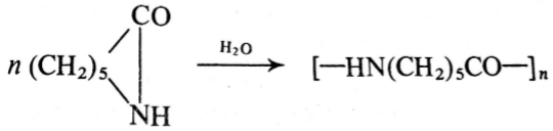
2.1.2. PA-6

Polykaprolaktam, neboli polyamid 6 (číslo "6" za názvem polymeru udává počet uhlíkových atomů v molekulách výchozího monomeru) je lineární polymer semi-krystalické struktury, který v řetězci obsahuje amidové skupiny -CONH-. Společně s polyamidem 66 patří ke dvěma celosvětově nejvíce vyráběným polyamidům. Vyrábí se z 6-kaprolaktamu, tedy z cyklického aminu, buďto alkalickou polymerací, nebo hydrolytickou polymerací [1][5][8].

Alkalická polymerace probíhá rychle za teplot nad 150 °C. Jako iniciátory slouží alkalické kovy, jejich hydridy, alkoholáty a hydroxidy ve směsi s *N*-acetylkaprolaktamem nebo s izokyanáty. Alkalicky reagující látky dávají však reakcí s kaprolaktamem vznik vedlejších zplodin jako jsou vodík, voda a alkohol, které reakci inhibují a je tedy třeba je z reakčního prostředí odvádět. V současné době se tedy používají katalyzátory komplexní sloučeniny jako např. Synhydrid $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$, se kterým po reakci s kaprolaktamem vzniká iniciátor neprodukující inhibitory. Jednoduše lze polymer zpracovávat odlitím, kdy se při teplotě 150 – 200 °C (tato teplota zaručuje dobrou viskozitu a tedy i snadnou homogenizace)

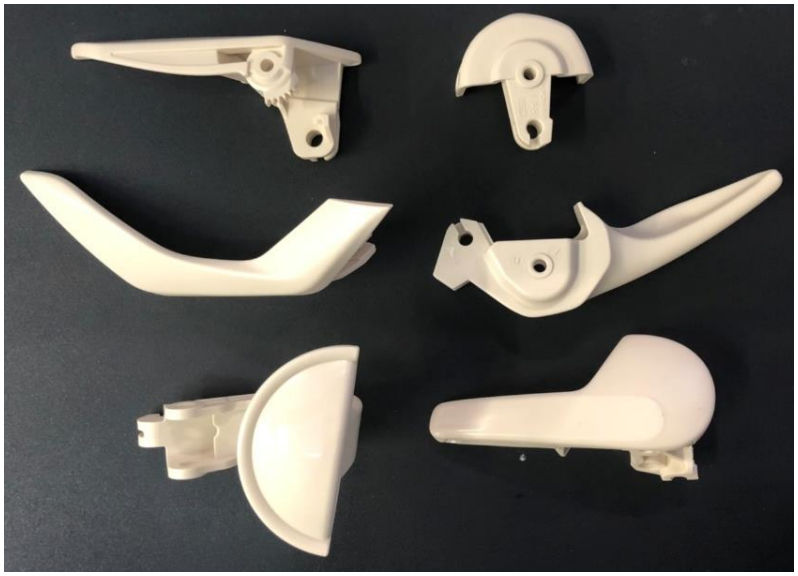
nalije spolu s katalyzátorem do formy, kde do 30 minut a za cca 12% smrštění zpolymeruje. Takto připravený PA-6 má vysokou hodnotu polymeračního stupně (300-500), malou hořlavost, vysokou odolnost vůči otěrům a velkou houževnatost. Vyrábí se z něj pouzdra kluzných ložisek, ozubená kola, kalolisové desky, řemenice, velkoobjemové zásobníky a další [5][8].

Hydrolytickou polymerací vzniká PA-6 přes mezistupeň kyseliny 6-aminokapronové. Jako aktivátor se používá voda a kysele reagující látky (např. kyselina 6-aminokapronová). Rekci můžeme znázornit touto sumární rovnicí: [5][8].



(1)

Polyamid vyroben hydrolytickou polymerací obsahuje vždy volný 6-kaprolaktam, kterého se lze zbavit vypíráním surového produktu vodou, nebo odpařením z taveny. Odpaření z taveniny je výhodnější vzhledem k menšímu počtu výrobních operací. Oproti PA-6 vyrobenému alkalickou polymerací má nižší stupeň polymerace (okolo150) a větší navlhavost. Díky svým dobrým mechanickým vlastnostem nalézá řadu použití jako konstrukční materiál. Podstatná část PA-6 se však dále zpracovává na textilní vlákna protlačováním taveniny tryskami [5][8].



Obr. č. 3 - PA-6 dílce firmy LARS Chemie, spol. s r.o.

Oproti ABS nebo ABS/PC má vyšší pevnost a tuhost, dobře tlumí vibrace a je odolný proti otěru. Zároveň je však technologie jeho pokovování náročnější a náklady za surový materiál jsou dražší. Problémová také může být vysoká absorpce vzdušné vlhkosti. ABS absorbuje

<0,5 % vlastní hmotnosti oproti 2 – 9 % u polyamidu. Elektrostatické síly mezi plastem a kovovou vrstvou vytvářejí polární skupiny (COOH, NH_2). Pokud se na tyto skupiny naváže voda, neutralizuje tím polaritu a snižuje adhezi, nebo ji úplně ruší [1].

Tab. č. 1 - přehled významných vlastností zmíněných polymerů [5]

Polymer	Hustota [g·cm^{-3}]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Tvrdost kuličkou 10 s [MPa]	Rázová houževnatost [kJ·m^{-2}]	Nasákavost za 24 h [%]
PS	1,05	32 − 65	3 − 4	3 200 – 3500	120 – 130	5 – 20	0,03 – 0,1
hPS	1,05	20 − 50	25 − 60	1 800 – 3 000	80 – 130	38 – 80	0,05 – 0,6
SAN	1,06 − 1,08	70 − 80	5	3 600 – 3 700	130 – 140	20 – 25	0,2 – 0,3
ABS	1,03 − 1,06	32 − 50*)	15 – 30	1 900 – 2 800	80 – 120	70 – N**)	0,2 - 0,45
PA-6	1,13	40 − 50*)	200 – 300	900 – 1 400	900 – 1 400	N	1,3 – 3,5
PA-66	1,14	55 − 60*)	120 - 300	1 700 – 2 000	1 700 – 2 000	N	1,5

*) mez kluzu v tahu **) N – neláme se

2.2. Galvanické pokovování plastů

Galvanické pokovování je speciálním druhem elektrolýzy. Jedná se tedy o přeměnu elektrolytu elektrickým proudem, při které dochází na elektrodách k redukčním (uskutečňující se na katodě) a oxidačním (uskutečňující se na anodě) procesům. Typickými reakcemi na elektrodách například jsou [9]:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \text{ vylučování mědi na katodě} \quad (2)$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \text{ oxidace mědi na anodě} \quad (3)$$

Vylučování kovů na vodivých materiálech (kovy nebo zvodivěné nekovy) se děje prostřednictvím stejnosměrného proudu pod nízkým napětím [9].

Technika pokovování nevodivých materiálu je známá již řadu let. Na samotných počátcích sloužily takto povrchově upravené výrobky spíše k dekorativním účelům a adheze povlaků na substrát byla minimální. Díky technologickému pokroku v chemických procesech se na počátcích 60. let 20. století začalo pokovování plastů využívat komerčně. Pokovované plasty se využívají např. v automobilovém průmyslu, instalatérství (trubky), rovněž je nalezneme v elektronice či na domácích spotřebičích. Důvody, proč průmyslová odvětví volí povrchově upravené plasty namísto kovů jsou zejména: nižší náklady, snížení váhy a možnost vytvářet velké a tvarově složité části. Výrobky navíc nepodléhají blednutí a není třeba je leštit [10][11].

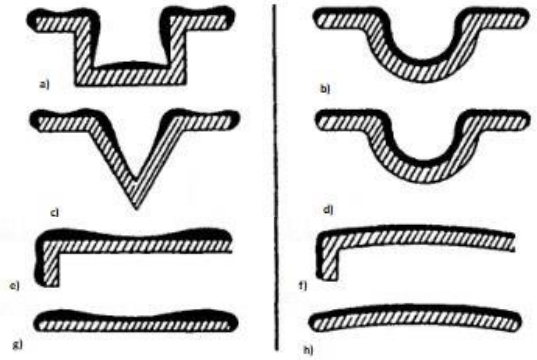
Nejběžněji využívaným plastem k pokovování je ABS nebo ABS/PC (akrylonitril-butadien-styren s podílem 45-85 % polykarbonátu), a to zejména díky přítomnosti butadienu v matrici. Ten totiž může být selektivně z matrice vyleptán a na povrchu tak vznikají mikroskopické díry, sloužící jako vazebná místa pro první kovový povlak (tzv. kaverny), který je nanášen chemickou cestou. Dalšími výhodami jsou: nízká cena, nízký koeficient teplotní roztažnosti, snadné tvarování a dobrá adheze kovů na substrát. Vzhledem k tomu, že ABS je v odvětví pokovování nevodivých materiálů nejběžnějším substrátem, budou v této kapitole vysvětlovány principy právě na tomto polymeru [10][12].

Obr. č. 4 - schéma vyleptávání butadienu z ABS [10]

Celý proces se dá shrnout do tří základních kroků:

- Vstřikování – konverze plastového granulátu do požadovaného tvaru součástky
- Předpokovování – nanesení první vrstvy kovu bez použití elektrického proudu za účelem zvodivění
- Elektropokovování – nanášení dalších vrstev kovu za pomoci elektrického proudu

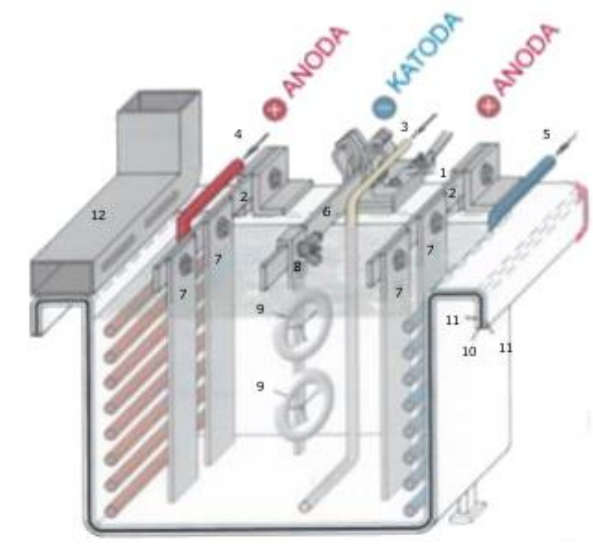
Vstřikování není součástí experimentální části této bakalářské práce, a proto bude uvedeno jen několik důležitých kritérií, které by měly být dodržovány při tvarování plastu jakožto substrátu. Pokud se použije nesprávná technologie k výrobě polymerního dílu, lze dosáhnout vysoké míry vnitřního napětí v samotném dílci, které může zabránit vytvoření kaveren při procesu leptání. Hlavní podíl na vzniku vnitřního napětí nesou fyzikální vlivy při procesu vstřikování polymeru (řízení teploty v průběhu vstřikování a v průběhu chladnutí výrobku, doba a rychlost vstřikování). Vstřikovací forma musí být správně nahřátá. Pokud bychom nalili polymer do studené formy, vnější část by rychle zatuhla, zatímco vnitřek by byl ještě tekutý. Výsledkem by mohl být díl, podléhající delaminaci. Důležitá je také plnící rychlost. Pokud formu rychle přeplníme, bude náročnější dílec leptat a zaručit tak jeho dobrou adhezi.



Obr. č. 5 - rozložení kovových povlaků na různých tvarech substrátu po galvanickém pokovování [10]

Nejlepších výsledků se dosáhne pomalým litím. Pravé úhly a V-tvary na plastovém dílci vedou ke špatné distribuci proudu a tím pádem k nerovnoměrnému rozložení kovových vrstev (Obr. č. 5 a – d). Stejně tak působí ostré vnitřní i vnější hrany (Obr. č. 5 e -f). Ze stejných důvodů je rovněž doporučeno použití konvexního tvaru namísto rovné plochy (Obr. č. 5 g – h) [10][12][14].

Když jsou díly vylisovány, jsou připraveny k pokovování. Součástky se navěsí na vodivý závěs přimontovaný ke katodové tyči (veškeré operace s plastovými díly je nutné provádět v rukavicích, aby na nich neulpívaly otisky prstů) a postupují přes technologické vany s roztoky. Prvními procesy jsou leptání, neutralizace, preaktivace, aktivace, akcelerace, chemické pokovování (chemický nikl a imersní měď). Imersní měď může být v některých případech nahrazena již elektrolytickým procesem (Watts Ni nebo Pyrofosfátová Cu). Tyto procesy souhrnně označujeme jako předúpravu [10][15].



1. Katodové lůžko
2. Anodová tyč
3. Tlakový vzduch (míchání)
4. Ohřev (pára, elektřina)
5. Chlazení
6. Katodová tyč
7. Anody
8. Katoda
9. Pokovované zboží
10. Kovové zpevnění vany
11. Plastové vyložení
12. Odtah plynných zplodin

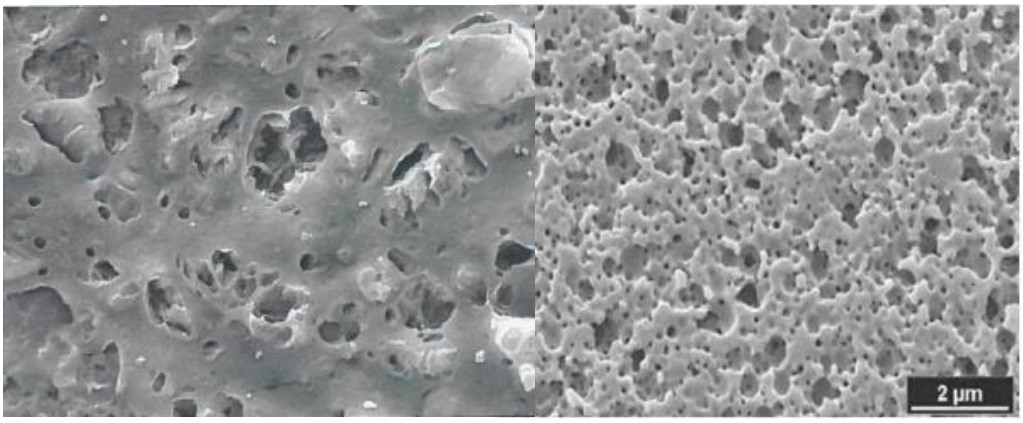
Obr. č. 6 - průřez vanou s katodovou tyčí [9]

Leptací lázeň obsahuje silné oxidační činidlo, které napadá povrch plastu za dvěma účely. Prvním je velké zvětšení plochy, což má za následek přeměnu hydrofobního materiálu na hydrofilní. Druhý účel je pak vytvoření mikroskopických děr, které jsou jakožto vazebná místa pro kov potřebná pro adhezi kovu s plastem. Pokud je leptacímu roztoku vystaven ABS, vazebná místa jsou vytvořena selektivním odstraněním butadienu (u PA-6 dochází k odstranění plniva kaolinu) a jejich velikost je přibližně 0,2 – 1 µm. Nejčastěji bývá leptací lázeň tvořena CrO_3 [3] a H_2SO_4. Teplota lázně se pohybuje okolo 55-70 °C a doba leptání je cca 5 – 15 minut. Lázeň bývá proto často označována jako chrom-sírová. Během leptání dochází v lázni k redukční reakci [10][12]:

$$Cr^{+6} + 3e^{-} \rightarrow Cr^{+3} \tag{4}$$

Pokud koncentrace Cr^{+3} v lázni dosáhne cca 40 g/dm^{-3}, přestává být leptání dostatečně účinné. V průmyslu se tento problém řeší elektrolytickou regenerací. V porézní nádobě, obsahující 20 % H_2SO_4, je vložena katoda z olova, nebo z nerezové oceli. Jako anody se používají olověné pásy. Na anodě se pak uskutečňuje zpětná oxidace [10]:

$$Cr^{+3} - 3e^{-} \rightarrow Cr^{+6} \tag{5}$$



Obr. č. 7 – Snímek elektronového mikroskopu povrchu PA-6 (vlevo) a ABS (vpravo) po leptání [13][16]

Po chrom-sírové lázní následuje oplach dílů a *neutralizační lázeň*. Jako neutralizátor může sloužit např. hydrogensiřičitan sodný, který chemickou redukcí přemění zbytkový šestimocný chrom na trojmocný. Cr^{+6} je pro následné kroky pokovování škodlivý, a i při důsledném oplachu může ulpět v mikroskopických dírách. Následným únikem šestimocného chromu z těchto děr pak nedojde k řádnému nanesení kovových vrstev [10].

Dalším procesním krokem je *preaktivace*. Jedná se o jednoduchou technologickou lázeň tvořenou roztokem kyseliny chlorovodíkové. Funkcí této lázně je odstranění zbytkového množství Cr^{3+} i Cr^{6+} a tím zvýšení absorpce následně použitého aktivátoru. U polyamidů se jedná o podobnou technologickou lázeň – tzv. kondicionér. [10].

Po preaktivaci následuje *aktivace*. Aktivátory jsou ve většině případů vzácné kovy jako palladium, platina nebo zlato. Dříve probíhala aktivace ve dvou krocích. Prvním krokem byla lázeň s roztokem chloridu cínatého a kyseliny chlorovodíkové, ve které byl Sn^{+2} adsorbován na povrch dílce. Po oplachu přišel krok druhý, kterým byla lázeň s roztokem chloridu palladnatého a kyseliny chlorovodíkové. V této lázni došlo k redukci Pd^{+2} na Pd^{0} dle následující reakce [10]:

$$Sn^{+2} + Pd^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + Pd^{0} \qquad (6)$$

Místa s palladiem pak vytvořila katalytický povrch potřebný k následné chemické deposici niklu. V současné době funguje aktivace v podstatě na stejném principu, jen v jednom sloučeném kroku. V jedné lázni nalezneme roztok chloridu palladnatého, chloridu cínatého a kyseliny chlorovodíkové. Vytvoří se hydrosol palladia a cínu, což je roztok komplexních iontů a koloidních částic, jejichž aktivita a stabilita závisí na koncentracích iontů chloru a cínu. Typická lázeň obsahuje: chlorid cínatý, palladium (kovová forma) a chloridový anion. Pokud aktivace funguje správně, dílce prošlé aktivací získají světle hnědou až hnědou barvu. Vzhledem k tomu, že většina plastových součástek má bílou barvu, je snadné vizuálně kontrolovat funkčnost lázně. Pokud nejsou prošlé díly zabarveny, indikuje to většinou problém, který má za následek problematické nanášení kovových vrstev a možnou nízkou adhezi. Primárním účelem aktivace je poskytnutí katalytických míst na povrchu dílu. Jelikož je tato lázeň ze všech cenově

nejnákladnější, musí se důkladně kontrolovat analýzami. I když není aktivace v provozu, neustále dochází k oxidaci cínu na Sn^{+4}. Pokud dojde k téměř kompletní oxidaci veškerého cínu, stane se lázeň nepoužitelnou [10][17][18].

Po následném oplachu za aktivátorem, je na povrchu dílců přítomno kovové palladium, obklopeno hydrolyzovaným hydroxidem cínatým. Ten musí být z povrchu odstraněn, jinak by palladium nemohlo fungovat jako katalyzátor. Cín by inhiboval chemické nanesení kovové vrstvy znemožněním využití autokatalyckého efektu, čímž by došlo k celkově špatné depozici všech zbylých vrstev. Cín se stripuje pryč v lázni zvané *akcelerátor* a vyplavuje se většinou ve formě chloridu cíničitého. Tato lázeň bývá tvořena roztoky organických, nebo minerálních kyselin, především pak kyselinou chlorovodíkovou. Největším kamenem úrazu akcelerátoru bývá kovová kontaminace. Může dojít například ke kontaminaci šestimocným chromem, který se do lázně dostane z mikroskopických otvorů na povrchu plastu, nebo ze závěsu, na kterém jsou dílce navěšeny. Stejně tak je riziko kontaminace jinými kovy, které způsobí nadměrnou agresivitu akcelerace. To má za následek nejen stripování cínu, ale také palladia. Po odstranění palladia nejsou na dílci katalytická místa a nemůže pak dojít k depozici následných vrstev. Pro zamezení těchto rizik bývá do lázně přidáváno redukční činidlo [10][12].

V případě pokovování PA-6 je palladium nanášeno v iontové formě a v další lázni posléze redukováno [19].

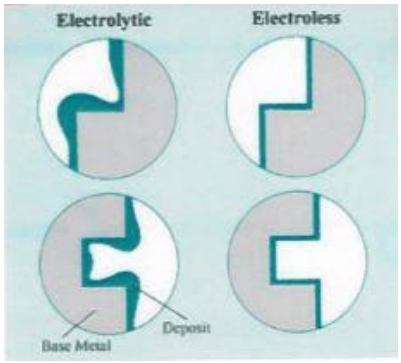
Za oplachy po akcelerátoru následuje předposlední krok předúpravy. Jedná se o bezproudou depozici tenké adherentní vrstvy kovu (obvykle mědi nebo niklu) na povrch plastu chemickou redukcí. K tomu se využívá roztok obsahující sůl kovu, redukční činidlo, komplexotvorná sloučenina, stabilizér a pufrový systém. V praxi se tato lázeň označuje jako *chemický nikl*, respektive *chemická měď*. Lázeň je za normálních okolností stabilní. Po zanoření dílců do roztoku dojde k redukci kovu na místech, které jsou katalyzovány palladiem a díky autokatalýze reakce pokračuje, dokud nejsou součástky z roztoku vytáhnuty. Základní reakce, které se zde uskutečňují (na základě použitého kovu) jsou [10]:

$$\mathrm{Cu^{+2}} + \mathrm{2HCHO} + \mathrm{4OH^-} \xrightarrow{Pd} \mathrm{2HCOO^-} + \mathrm{2H_2O} + \mathrm{Cu^0} + \mathrm{H_2} \tag{7}$$

$$\mathrm{Ni^{+2}} + \mathrm{H_2PO_2^-} + \mathrm{3OH^-} \xrightarrow{Pd} \mathrm{HPO_3^-} + \mathrm{2H_2O} + \mathrm{Ni^0} \tag{8}$$

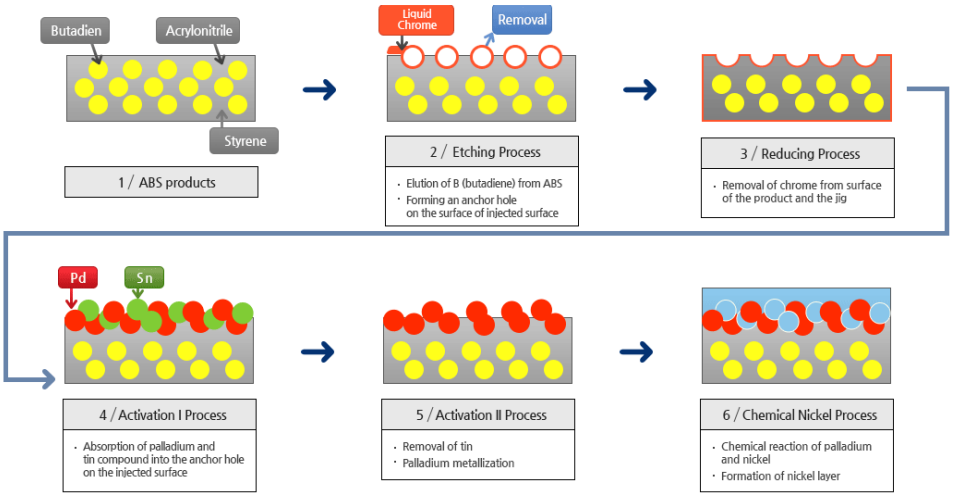
Pokud se jedná o lázeň se solí niklu, je pH regulováno na hodnotu 8 – 12 pomocí NH_4OH, který se solí tvoří komplexy. Pokud jsou v lázni pro bezproudé pokovování použity soli mědi, je pH regulováno formaldehydem a pro tvorbu komplexů je používáno nepřeberné množství látek v závislosti na dodavateli chemie v daném provozu. V lázni s mědí se taktéž udržuje zásadité pH v rozmezí 12 – 13. Primární funkcí chemického pokovování plastů je zvodivění povrchu. Na základě studií automobilového průmyslu bylo zjištěno, že bezproudově nanášená měď má menší tendenci k tvorbě nežádoucích

puchýřů ve vlhkém korozivním prostředí. Niklové lázně jsou nicméně v provozu méně náchylnější k problémům a oproti měděným lázním nevyžadují tak důkladnou a častou analýzu [10][18][20].



Obr. č. 8 - rozdílné rozložení vrstvy kovu při elektrolytickém a chemickém pokovování [9]

Posledním krokem předúpravy je nanesení autokatalytické *imerzní mědi*. Jedná se o vyloučení vrstvičky Cu, jejíž tloušťka nepřekračuje 0,1 µm. Funkcí lázně je především zajištění lepší elektrické vodivosti chemického niklu pro následné vylučování elektrolytické mědi. Jako alternativu imersní mědi lze použít tzv. elektrolytické předniklování (Watts Ni) nebo pyrofosfátovou měď. Touto lázní končí fáze předúpravy [13].



Obr. č. 9 – schéma linky – část předúpravy [21]

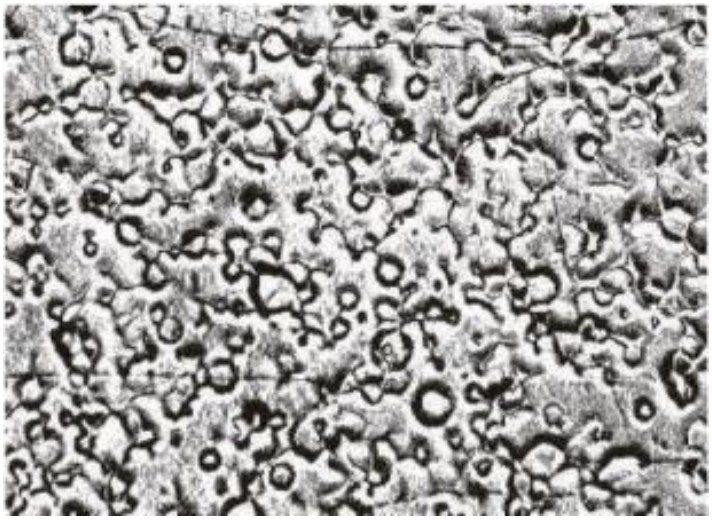
Po předúpravě pokračují dílce částí linky, ve které již probíhá pokovování za pomoci stejnosměrného proudu. První takovouto lázní bývá elektrolytická *kyselá měď*. Provádí se v lázni s elektrolytem na bázi kyseliny sírové. Tuto lázeň je nutné intenzivně filtrovat (až 4 objemy elektrolytu za hodinu) přes filtry s naplavenou jemně rozemletou křemelinou a práškovým uhlím. Její funkcí je nanesení duktilní mědi, která pak funguje jako "nárazníková" vrstva, jelikož vyrovnává vnitřní pnutí mezi plastovým substrátem a povlaky. Tato vrstva pak pomáhá zabraňovat tvorbě puchýřků a praskání nanesených vrstev. Tloušťka povlaku se pohybuje v rozmezí 20 – 30 µm. Do elektrolytu se dále dávkují, podle elektrického náboje

prošlého lázní, organické přísady ovlivňující fyzikální vlastnosti vyloučené vrstvy mědi. Koncentrace těchto organických látek a jejich vzájemný poměr určují vzhled, vylučovací rychlost, použitelnou proudovou hustotu, duktilitu povlaku, zabíhavost, vyrovnávací účinky a případnou pórovitost povlaku [10][13].

Druhou vanou, kde probíhá galvanické pokovování je tzv. *pololesklý nikl*. Funkcí této lázně je vytvoření protikorozní bariéry, která chrání galvanický povlak před hloubkovým pronikáním koroze a korozního prostředí. Nanesený niklový povlak je charakteristický svou nízkou porézností. Pololesklý nikl má sloupcovou strukturu, téměř neobsahuje síru (<0,005 % S), má dobré vyrovnávací účinky a je tažný [12][13].

Další lázní je tzv. *lesklý nikl*. V této technologické vaně dochází k vylučování světlé, velmi lesklé a tažné niklové vrstvy s lamelární strukturou. Povlak se vyznačuje velmi dobrým rozptylem lesku a vyrovnáváním. Zvláště důležitá je pak výborná chromovatelnost této vrstvy. Díky povlaku duplexního niklu (kombinace vrstvy pololesklého a lesklého niklu) má finální výrobek velmi dobrou ochranu vůči korozi. Té je docíleno díky rozdílu obsahu síry v jednotlivých niklech. Oproti stopovému množství síry v pololesklém niklu obsahuje lesklý nikl 0,04 – 0,15 % S. Obsah síry má vliv na termodynamickou stálost, tedy ušlechtilost niklu. Rozdíl chemických potenciálů vrstev je 80 – 120 mV. Tento rozdíl při korozi způsobí to, že koroze snadněji a rychleji napadá méně ušlechtilý lesklý nikl, který tím pádem brání pronikání koroze a korozního prostředí do hloubky povlakového systému. Žádanou alternativou lesklého niklu je tzv. *saténový nikl*. Technologie saténového niklu dá vzniknout matnému výrobku se saténově lesklým povrchem. Tento dekorativní povlak je umožněn díky přídavku dispergovatelné organické sloučeniny. Přísada se usadí na povrch a dočasně tak přeruší vylučování niklu. Pak je tedy možné vylučovat povlaky s různě intenzivním matovým efektem. Nespornou výhodou saténových povrchů je neulpívání otisků prstů na hotovém dílci [12][13].

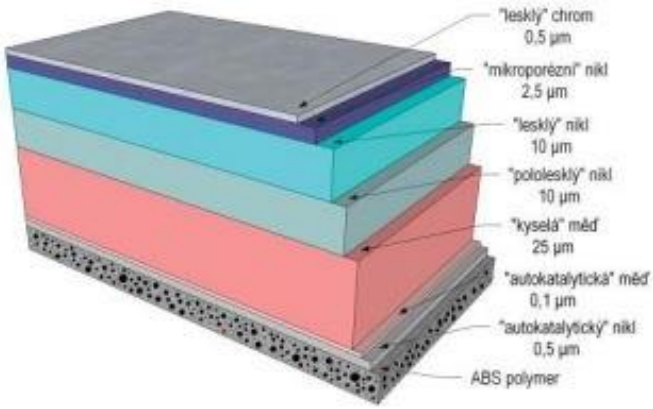
Obr. č. 10 - Struktury jednotlivých niklů [9]



Obr. č. 11 - mikroskopický snímek povrchu se saténovým niklem (zvětšeno 500x) [13]

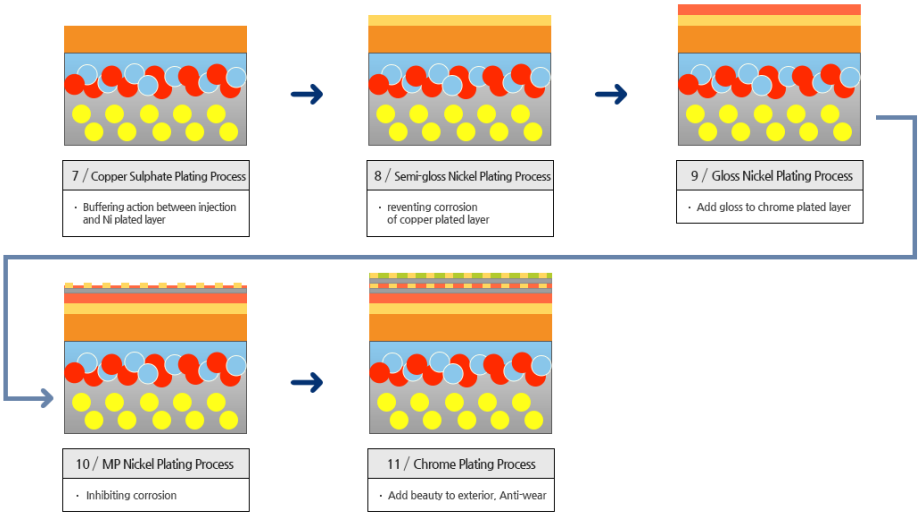
Korozní odolnost se dále může podpořit vyloučením vrstvy tzv. *mikroporézního niklu* s tloušťkou zhruba 1,5 – 2,5 µm. Jedná se o kompozitní povlak niklu, ve kterém jsou zakotveny nekovové částice, které se do Ni-vrstvy dostanou z niklovacího elektrolytu, ve kterém jsou rozptýleny. Jelikož tyto nevodivé částice vyčnívají z povrchu, dojde při následném nanášení vrstvy chromu k vytvoření sítě pórů. Následná koroze se posléze rozptýlí do velké spousty korozních center, čímž dojde k rozložení korozního napadení a díl je tak chráněn proti důlkové korozi. Dobrou korozivzdornost zaručuje vytvoření více než 10 000 pórů na cm^2 [12][13].

Posledním povlakem je *galvanicky nanesený chrom*. Svrchní vrstva chromu má dobrou krycí schopnost, vysoký lesk, otěruvzdornost a v kombinaci s niklovým podkladem dobrou korozivzdornost. Vylučována je jen tenká vrstva v rozmezí 0,25 – 0,7 µm nejčastěji v lázních na bázi oxidu chromového. Finální vzhled dílce však zajišťují spíše niklové povlaky, neboť slabá vrstva chromu pouze kopíruje vzhled vrstev niklu (lesklý nikl – lesklý dílec; saténový nikl – matný dílec) [12][13].



Obr. č. 12 - schéma jednotlivých vrstev s přibližnými tloušťkami [12]

Po nanesení poslední vrstvy následuje už pouze redukce ulpělého šestimocného chromu, oplachy a sušení horkým vzduchem. Díly jsou opatrně svěšeny ze závěsu, aby nedošlo k jejich mechanickému poškození a závěs samotný putuje do stahovací linky, kde jsou z vodivých kontaktů závěsu odstraněny kovové vrstvy za pomoci hydroxidu sodného a kyseliny dusičné [13].



Obr. č. 13 - schéma linky – část galvanického pokovování [21]

2.3. Popis jednotlivých měřících metod

2.3.1. Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Skenovací rentgenová technika, známá pod zkratkou XRF (z anglického X-ray fluorescence), je dobře zavedenou metodou pro zkoumání složení biologických, geologických i průmyslových vzorků jako jsou kovy, sklo, či keramika [22].

Metoda využívá krátkovlnného, vysoce energetického svazku elektromagnetického spektra, zvaného rentgenové záření. Toto záření je ve své podstatě proud fotonů s energií E, nebo si jej můžeme rovněž představit jako elektromagnetické pole, které je definováno vlnovou délkou λ a frekvencí ν. Vztah mezi energií a vlnovou délkou záření definujeme jako [23]:

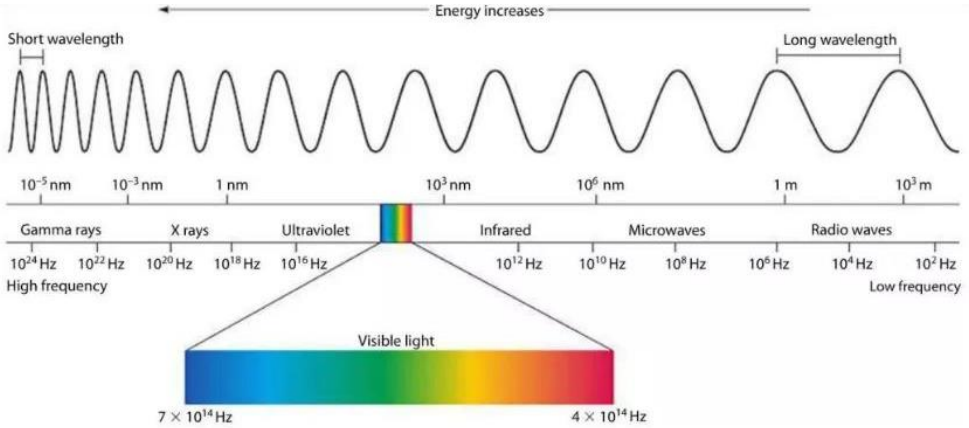
$$E = hc/\lambda, \tag{9}$$

kde E značí energii v eV, h je neredukovaná Planckova konstanta [J·s], c je rychlost světla ve vakuu v $m \cdot s^{-1}$ a λ představuje vlnovou délku v Å.

Po dosazení konstant získáme vztah [23]:

$$E = 12398/\lambda \tag{10}$$

V elektromagnetickém spektru představuje rentgenová oblast tu část, která nabývá hodnot vlnových délek 0,1 – 100 Å. Jedná se o oblast nabývající energii v jednotkách až stovkách keV [23].



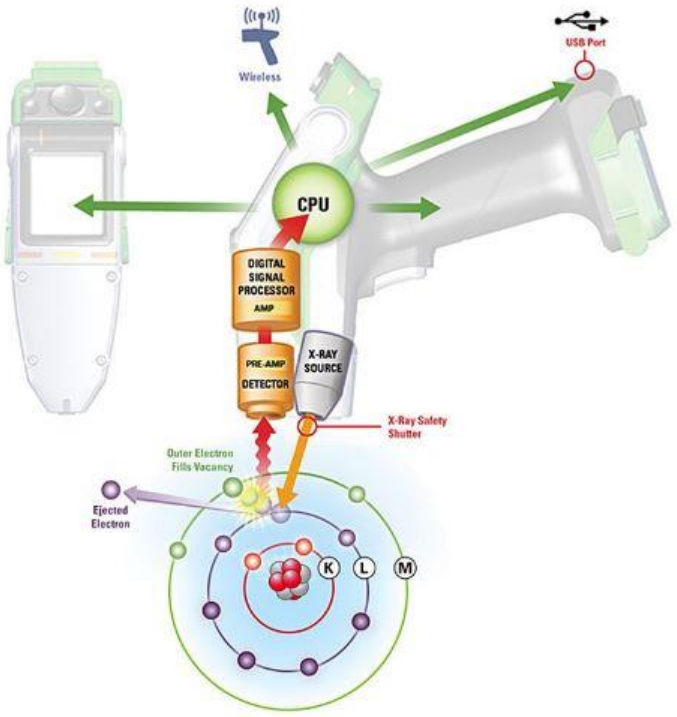
Obr. č. 14 - elektromagnetické spektrum [24]

Pokud je látka ozářena vhodným rtg. zářením vzniká tzv. sekundární rtg. záření. Tento jev se označuje jako rentgenová fluorescence a je základem pro kvalitativní a kvantitativní analytické metody XRF. Fluorescenční rentgenové spektrum vzniká po vysokoenergetické ionizaci atomu a vyznačuje se čárovým charakterem. Ionizaci dělíme na dva základní typy dle způsobu, jakým probíhá [23].

Prvním typem je primární ionizace. Ta probíhá buďto proudem nabitých částic, elektronů protonů nebo částic α. U ionizace proudem elektronů dochází při srážce s hmotou k několika dějům [23][25][26]:

- pružná srážka – po naražení na jádro atomu změní elektron prudce směr, ale téměř nezmění energii. Počet pružných srážek narůstá s přibývajícím atomovým číslem Z (účinný průřez pro pružný rozptyl je dán funkcí Z^2).
- nepružná srážka – elektron ztratí část nebo všechnu energii. Ke ztrátě energie dojde při vyražení elektronu z vnitřní energetické hladiny atomu. Atom získává zpět stabilitu vyplněním volného místa elektronem z vyšší energetické hladiny. Při přesunu elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší dochází k emisi fluorescenčního rentgenového záření. Energie tohoto záření se rovná specifickému rozdílu energií mezi dvěma kvantovými stavy elektronu, který je určen vzdáleností mezi nimi. Vzdálenost mezi oběma energetickými hladinami je pro každý prvek jedinečná, stejně jako množství ztracené energie v průběhu fluorescence. Právě měření této energie je základem analýzy XRF. Ke ztrátě energie elektronu může ještě dojít důsledkem brždění v elektrickém poli atomu, nebo emisí UV VIS záření, ke kterému dojde deexcitací excitovaných valenčních elektronů.

Výsledné spektrum takto vybuzeného rtg. záření má čárovou i kontinuální složku [23].



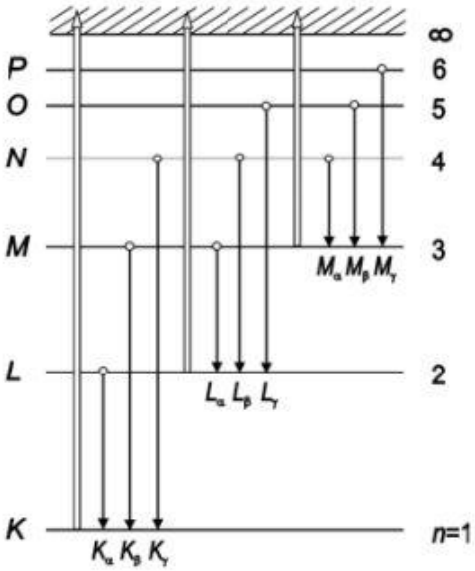
Obr. č. 15 - schéma XRF [25]

Druhým typem ionizace atomu je tzv. ionizace sekundární. K té dochází vlivem vysokoenergetických (rentgenových) fotonů. Průchodem rtg. záření hmotou dojde k zeslabení záření, přičemž dochází k následujícím dějům [23]:

- absorpce fotonu elektronem z vnitřní slupky – dojde k uvolnění toho elektronu, čímž vznikne elektronová vakance, vyvolávající výše uvedené relaxační děje.
- koherentní - Rayleighův rozptyl
- nekoherentní – Comptonův rozptyl

Vzniklé spektrum z toho typu ionizace obsahuje pouze čárovou složku [23].

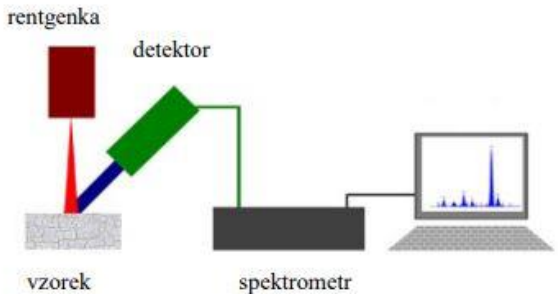
Na vzniku rentgenových spekter se podílejí elektrony vnitřních slupek. Po nepružné srážce atomu s elektronem nebo s vysokoenergetickým fotonem dojde například k vyražení elektronu ze slupky *K*, čímž se stane atom nestabilním. Pro obnovení stability je vakance zaplněna elektronem ze slupek *L, M, N*, … a vzniká tak skupina spektrálních čar *K* následována skupiny spektrálních čar *L, M, N*, … [23][26].



Obr. č. 16 - spektrální čáry XRF [23]

Dolními indexy v podobě řeckých písmen se označuje pořadí čáry v sérii (série = skupina čar příslušející přechodu, který končí na příslušné hladině). Vzhledem k největší intenzitě jsou pro analýzu nejvíce využívány série K a série L [23].

Druhů XRF spektrometrů je vícero. WD-XRF (vlnově disperzní spektrometr), které ke svému fungování potřebují difrakci fluorescenčního záření na krystalové mřížce, izolují ze sekundárního záření jednotlivé vlnové délky. ED-XRF (energiově disperzní spektrometr) vyžadují použití detektoru rozlišující počet fotonů a jejich energii. K tomuto účelu jsou využívány zejména polovodičové detektory, vyrobené z velmi čistého Ge nebo Si dotovaného Li – Si(Li) detektory [23][26].



Obr. č. 17 - schéma ED-XRF [23]

2.3.2. Coulometrie

Technika coulometrie je dle ISO 2177:2003 popsána jako anodické rozpouštění, které slouží k měření tloušťky vrstev kovových povlaků. Obecně se její použitelnost vztahuje pouze na vodivé povlaky. Tento standart lze aplikovat i pro multi-vrstevnaté systémy, jako například kombinace Cu-Ni-Cr. Rovněž jej můžeme použít pro měření tloušťky vrstev, nanesených různými způsoby, pokud jsou vždy brány v úvahu speciální podmínky dané situace, jako třeba přítomnost slitinové vrstvy. Metodu lze také bezpečně aplikovat pro měření tloušťky povlaků na válcovitých vzorcích i drátech [27].

Základy metody coulometrie anodickým rozpuštěním jsou postaveny na Faradayových zákonech, které publikoval Michael Farady už v lednu roku 1834 a právě jemu vděčíme za zavedení dnes dobře známých pojmů jako jsou anoda, katoda, elektrolyt, elektrolýza, ion, kation a anion [28][29][30].

Ke stanovení množství látky (tloušťky vrstvy) se v coulometrii využívá měření prošlého náboje, který je potřebný k úplnému průběhu dané reakce. Elektrodová reakce, probíhající na pracovní elektrodě, musí vždy probíhat se 100 % proudovým výtěžkem, takže na elektrodě může probíhat jen jedna reakce. Rušivými elementy proto mohou být reakce vedlejší, jako například rozklad rozpouštědla (vody), či rozpouštění elektrody (rtuťová elektroda v silně kyselém roztoku) [29].

Vztah mezi látkovým množstvím n elektrochemicky přeměněné stanovované látky a elektrickým nábojem Q spotřebovaným na tuto proměnu vychází z Faradayových zákonů [30]:

$$Q = z \cdot n \cdot \mathrm{F} \tag{11}$$

$$m = n \cdot M = \frac{Q \cdot M}{z \cdot \mathrm{F}}, \tag{12}$$

kde Q představuje náboj [C], z je počet vyměňovaných elektronů při elektrodové reakci, n – počet molů připravovaného činidla, F – Faradayova konstanta (F = 96 485,341 5 C · mol^{-1} (CODATA 1998)). m – představuje hmotnost stanovované látky [g], M – molární hmotnost látky [g · mol^{-1}] [29].

Pokud umíme správně indikovat konec elektrolýzy, tedy stav, během kterého došlo ke kvantitativní chemické přeměně stanovované látky důsledkem elektrolýzy, můžeme podle výše uvedených vztahů (1, 2) po změření spotřebovaného elektrického náboje vypočítat množství přítomného analytu. Množství látky vyloučené na elektrodě je tedy přímo úměrné elektrickému náboji, který prošel článkem [29][30].

Faradayova konstanta nám dává dobrý předpoklad ke stanovení i velmi malého látkového množství analytu. K oxidaci nebo redukci 1 molu látky je totiž potřeba (když z = 1) zhruba

10^5 C, přičemž 1 C je stále dobře měřitelné elektrické množství. Pro představu, toto elektrické množství projde za proudu 1 mA článkem za 1 000 s. Zároveň se také jedná o přírodní konstantu, kterou známe s velkou přesností [30][31].

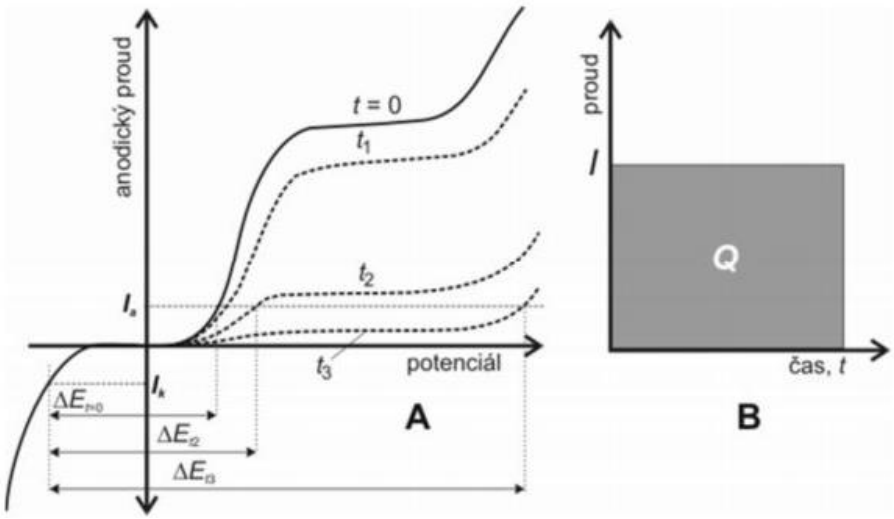
Náboj pak definujeme jako součin proudu I [A] a času t [s] a obecně jej můžeme vyjádřit jako integrál proudu podle času [29]:

$$Q = \int_0^t I_t dt \tag{13}$$

Graficky odpovídá množství proudu ploše pod křivkou v grafu závislosti proudu na čase [29].

Coulometrie se dále rozděluje na dva typy na základě toho, jestli je při měření aplikován řízený potenciál, či řízený proud. Metoda CPC (Controlled Potential Coulometry) není součástí praktické části této práce [32].

Zdrojem elektrolyzačního proudu coulometrie za řízeného proudu (CCC - Controlled Current Coulometry) je galvanostat. Elektrický náboj se měří pomocí integrátoru. K indikaci coulemtrické titrace je potřeba samostatná část zařízení (fotometr, potenciometr, ampérmetr) a odpovídající senzory. Poločlánek pomocné elektrody bývá ještě často od poločlánku pracovní elektrody oddělen diafragmou, aby nedocházelo ke snížení účinnosti elektrolýzy vlivem látek vznikajících reakcemi na pomocné elektrodě. U coulometrických analýz, kde je vyžadována velmi vysoká přesnost, je elektrolyt v prostoru pomocné elektrody kontinuálně nebo periodicky nahrazován novým, aby se zamezilo difundaci nežádoucích produktů reakce na pomocné elektrodě. V ideálních případech se přeměňuje elektrolyt v prostorách pomocné elektrody elektrodovou reakcí na produkt, který není elektroaktivní na pracovní elektrodě a s analytem chemicky nereaguje [31][32].



Obr. č. 18 - Polarizační křivky a časová závislost proudu při CCC [33]

Průběh elektrolýzy můžeme graficky znázornit polarizačními křivkami (viz Obr. č. 18). Pokud se během elektrolýzy zavádí pracovní elektrodě konstantní proud vhodné velikosti, nabyde elektroda potřebný potenciál k odpovídající elektrochemické reakci, která zabezpečuje přechod proudu. Elektrolýza probíhá se 100% proudovou účinností, když je koncentrace stanovované látky natolik vysoká, že jí odpovídající limitní proud je vyšší než proud, který prochází během elektrolýzy celou ($I_{lim} > I$). Dochází pak k pozvolné změně potenciálu elektrody (od $\Delta E_{t=0}$ po ΔE_{t2}). Během elektrolyzování analytu, kdy dochází ke změně koncentrace elektroaktivních látek, poklesne limitní proud pod hodnotu vnitřního konstantního proudu (platí tedy $I_{lim} \leq I$). Zároveň se mění skokově potenciál pracovní elektrody (na hodnotu ΔE_{t3}) [30][31][32][33].

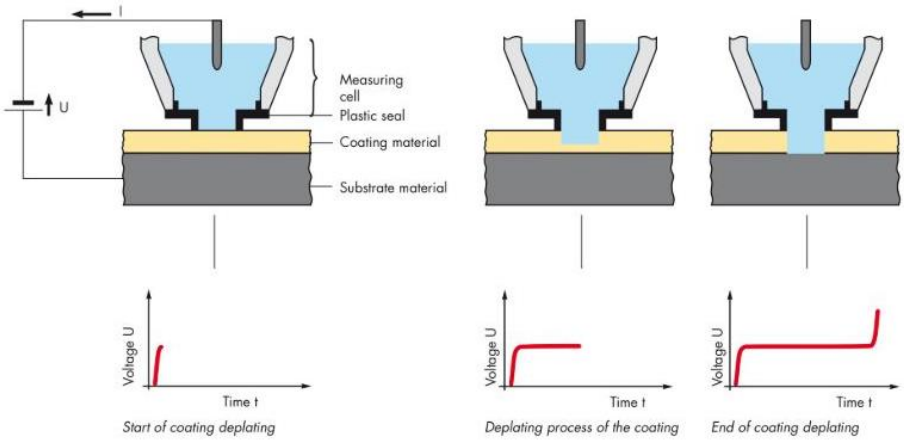
Po dosáhnutí tohoto potenciálu však probíhají na pracovní elektrodě dvě reakce, doelektryzovávání analytu a oxidace další látky v roztoku, což způsobí pokles proudové účinnosti oxidace analytu pod 100 %. Aby tedy bylo možné pomocí Faradayových zákonů vypočítat látkové množství analytu ze spotřebovaného náboje, musí z obou elektrodových reakcí vznikat tentýž produkt, respektive aby následující elektrodová reakce dávala vzniknout produktu, který chemickou rekcí se stanovovanou látkou bude dávat stejný produkt, jako elektrodová reakce původní. Ve většině případů analýz však nelze takto CCC provést. Pro zabezpečení 100% proudové účinnosti se proto využívá tzv. pomocná látka. Tato látka po elektrolýze na pracovní elektrodě generuje činidlo, které posléze reaguje s analytem. Pomocná látka se obvykle přidává do roztoku v nadbytečném množství, aby i při jejím poklesu koncentrace během analýzy stále platilo $I_{lim} > I$. Stanovení s pomocným systémem můžeme znázornit schématem [30][32][33]:

pomocná látka ± n e^- → činidlo	reakce na elektrodě
analyt + činidlo → produkty	reakce v roztoku

Tloušťka analyzované vrstvy se následně vypočítá dle následujícího vztahu [34]:

$$d = \frac{e\ddot{A} \cdot I \cdot \gamma \cdot t}{A \cdot \rho}, \tag{14}$$

kde d představuje tloušťku vrstvy [μm], eÄ elektrochemický ekvivalent [g/As], I proud potřebný k průběhu reakce [A], γ účinnost proudu, t čas potřebný k průběhu reakce [s], A měřící plocha [cm^2], ρ hustota měřené vrstvy [g/cm^3] [34].



Obr. č. 19 - schéma průběhu CCC [34]

2.3.3. Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie se řadí mezi zobrazovací metody a díky své jednoduchosti a snadnému ovládání je široce aplikována v průmyslových, výzkumných a klinických laboratořích. Využívá se k základnímu pozorování struktury barevných i nebarevných materiálů [35][36].

Zařízení využívající se k této metodě se nazývá optický mikroskop a skládá se z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stolek s křížovým posunem) a optické části (objektivy, okuláry). K zobrazení využíváme viditelnou část spektra, tedy záření o vlnové délce 350 – 750 nm (viz Obr. č. 14). Jelikož jsou metalografické vzorky neprůhledné, využívá se tzv. převrácených (invertovaných) mikroskopů, kdy jsou okuláry umístěny pod vzorkem a dochází k odrazu světelného svazku od zkoumané plochy [35][36][37].

Důležité charakteristiky mikroskopu jsou: rozlišovací schopnost, numerická apertura, hloubka ostrosti a celkové zvětšení [35][37].

Rozlišovací schopností mikroskopu (d) se rozumí nejmenší vzdálenost dvou bodů, jejichž obrazy rozezná mikroskop odděleně. Schopnost je závislá na vlnové délce záření, kterým vzorek osvětlujeme a vlastnostmi mikroskopu (numerická apertura A). Obecným pravidlem je, že lze rozlišit body vzdálenější než polovina vlnové délky λ. Tedy čím menší je použita vlnová délka světla, tím větší je rozlišovací schopnost. Nejkratší vlnovou délku viditelného spektra má modré světlo, nicméně se v praxi používá nejvíce světla žlutozeleného, na které lze většina objektivů nejlépe zkorigovat [35][36][37].

$$d = \frac{\lambda}{A} \tag{15}$$

Numerická apertura (A) je uváděna na každém objektivu buďto jako jmenovatel zlomku (v čitateli nalezneme zvětšení objektivu) nebo po písmenu "x" za hodnotou zvětšení. Je to schopnost objektivu zachytit co nejširší kužel paprsků, procházejících objektem.

Se zvětšováním numerické apertury objektivu se zároveň zvětšuje světelnost, ostrost, hloubka, rozlišovací schopnosti i maximální zvětšení objektivu. Je dána konstrukcí a otvorovým úhlem objektivu vztahem [35][36]:

$$A = n \cdot \sin \alpha, \tag{16}$$

kde n je index lomu prostředí mezi čočkou objektivu a povrchem vzorku a α je polovina otvorového úhlu objektivu [36][37].

Je-li mezi pozorovaným vzorkem a objektivem vzduch (n = 1), nazýváme jej objektivem suchým. Suché objektivy mají hodnoty numerických apertur $A < 1$ a rozlišovací schopnost $d \approx 0{,}6$ µm. Běžné zvětšení suchých objektivů se pohybuje v rozmezí 8 – 50x. Celkové zvětšení mikroskopu je dáno součinem zvětšení okuláru a objektivu [36][37].

Schopnost mikroskopu zobrazit předměty mezi dvěma vodorovnými rovinami se nazývá hloubka ostrosti objektivu a je nepřímo úměrná hodnotě numerické apertury objektivu. Hloubku ostrosti lze zvýšit použitím tzv. aperturní clony (součást mikroskopu), jejímž uzavíráním můžeme regulovat velikost prostorového úhlu kuželu světla, který osvětluje povrch vzorku. Uzavíráním clony se však zároveň snižuje rozlišovací schopnost d [37].

2.3.4. Rastrovací elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy využívají ke zobrazení urychlený svazek elektronů. Během transmisní elektronové mikroskopie (TEM) dochází k průchodu elektronů skrz vzorek. U rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) elektrony na vzorek dopadají a postupují po povrchu vzorku bod po bodu a řádek po řádku. Po dopadu dochází k mírné penetraci elektronovým svazkem do hloubky pod povrch vzorku. Elektrony interagují s atomy vzorku za vzniku pružných a nepružných srážek (viz kapitola 2.3.1) [37][38].

Vzhledem k zápornému náboji elektronů je lze urychlit pomocí tzv. urychlovacího napětí. Kinetickou energii urychleného elektronu pak získáme ze vztahu [37]:

$$eU = \frac{1}{2} m v^2, \tag{17}$$

kde e představuje náboj elektronu ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J·s), U urychlovací napětí [V], m hmotnost elektronu ($9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg) a v rychlost elektronu [m·s^{-1}]. Doplněním vztahu 17 do de Brogligo vztahu získáme výpočet pro vlnovou délku elektronu [37]:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{1{,}226}{\sqrt{U}} \text{ [nm]}, \tag{18}$$

kde h představuje Planckovu konstantu ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s^{-1}) [37].

Mezi hlavní části elektronového mikroskopu patří: tubus, vakuový systém, elektrický zdroj a zobrazovací zařízení [37].

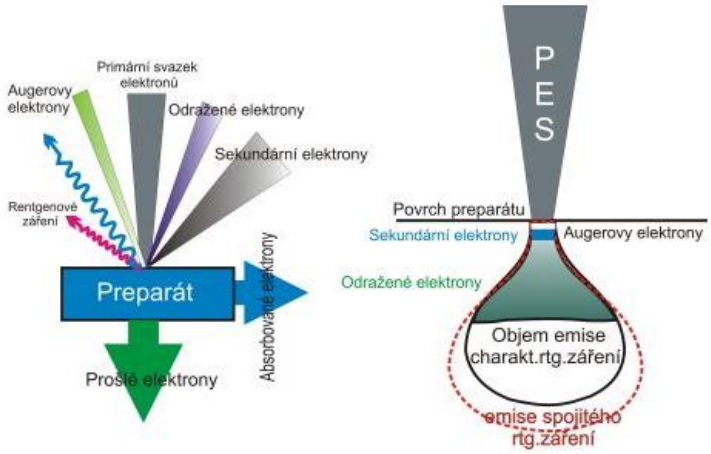
Podobně jako u světelného mikroskopu obsahuje tubus elektronového mikroskopu zobrazovací systém s čočkami (vytváří zvětšený obraz detailů pozorovaných vzorků) a s clonami (omezují zorné pole nebo aperturu objektivu) [38].

Vakuový systém zabezpečuje pomocí vývěv (rotační, difuzní, turbomolekulární a iontová) prostředí vakua vnitřních prostor mikroskopu, ve kterých se pohybují elektrony. Elektronová tryska je izolována vakuem, jelikož vzduch není dobrým izolantem. Mohlo by docházet k ionizaci vzduchu, spojené s elektrickým výbojem mezi katodou a anodou trysky. Dalším důvodem použití vakua je obsah molekul O_2, N_2, CO_2 a uhlovodíků ve vzduchu, které by způsobovaly kontaminaci tubusu a pozorovaného vzorku. Díky vakuu rovněž nedochází ke srážkám elektronů s molekulami vzduchu, které změnily energii elektronů a jejich směr [38].

Zdrojem elektronů je tzv. elektronová tryska (elektronové dělo). Aby mohl být elektron vyvázán z atomu a byl tak z trysky uvolněn, je potřeba mu dodat větší energii, než je výstupní energie E_v, kterou je elektron v atomu vázán. [37][38]

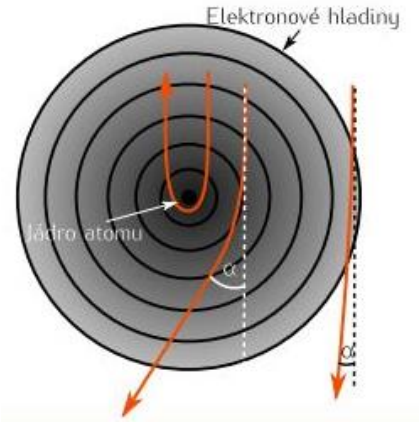
Anoda přitahuje elektrony z elektronového děla směrem k sobě, čímž dává elektronu potřebné zrychlení. Vzhledem k prstencovému tvaru anody projde část elektronů dále do tubusu a zbylá část je anodou odvedena a uzemněna. Pomocí elektromagnetických čoček a kondenzorů dochází v tubusu k fokusaci prošlé části elektronového svazku. Rastrování probíhá za pomoci tzv. rastrovací cívky [37].

Dopad fokusovaného elektronového svazku na vzorek způsobí následující jevy: elektrony jsou odvedeny ze vzorku a uzemněny, vznik charakteristického rentgenova záření, sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, Augerových elektronů, brzdného rentgenova záření a fluorescence. Energie primárního svazku elektronů ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem vzorku, ve které se následně uvolňují jednotlivé signály. S klesající hodnotou urychlovacího napětí se oblast zmenšuje do hloubky a zvětšuje do šířky. Zvětšení šířky oblasti pak vede ke snížení rozlišovací schopnosti mikroskopu. Na hloubku průniku primárního elektronového svazku má také vliv složení vzorku. Preparáty tvořené např. kovy (obsah těžkých prvků) budou produkovat více odražených elektronů a hloubka průniku primárního svazku bude menší, než by tomu bylo u vzorků tvořených z lehkých prvků [37][38].



Obr. č. 20 - schéma excitačního objemu a signálů z preparátu po dopadu primárního svazku elektronů

Pro analýzu povrchu vzorku se v SEM nejčastěji využívá detekce sekundárních a zpětně odražených elektronů. Sekundární elektrony vznikají vyražením elektronu z nižší energetické hladiny (viz kapitola 2.3.1 a Obr. č. 15) a jejich detekce slouží k zobrazení informací o topografii povrchu vzorku. Zpětně odražené elektrony prochází z excitačního objemu materiálem a jejich dráha je ovlivněna jádry atomů. Díky tzv. chemickému kontrastu lze po detekci těchto elektronů dobře rozlišovat oblasti s rozdílným protonovým číslem [37].



Obr. č. 21 - vznik zpětně odražených elektronů [38]

Metoda SEM vyžaduje práci s vodivými vzorky. Pokud není materiál vodivý, musí se zvodivět metodou napařování, či naprašování [37].

Pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS) lze provést v rastrovací elektronové mikroskopii prvková analýza vzorků. Principem EDS je analyzování energie charakteristického rentgenového záření detektorem. Vzniká spektrum, které udává četnost rentgenova signálu

v jednotlivých energetických oblastech. Výsledkem jsou charakteristické píky, odpovídající jednotlivým prvkům. Výška píku vypovídá o kvantitativní charakteristice daného prvku. Pomocí EDS lze měřit všechny přítomné prvky najednou [37].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava vzorků

Příprava veškerých vzorků probíhala ve firmě LARS Chemie, spol. s.r.o. divize pokovování plastů. Dílce k pokovení byly vybrány tyto: vz. D – destička z ABS, vz. A – vnitřní klika dveří auta z PA-6, vz. B – vnitřní klika dveří auta z ABS/PC. Z každého typu byly použity dva kusy. Vzorky D, A a B byly navěšeny na vodivý závěs a prošly postupně vanami, ve kterých byly uskutečněny procesy leptání, neutralizace, aktivace nanesením koloidních částic Pd, Sn^{2+}, Cl^{-}, akcelerace (vzorky A prošly po neutralizaci preaktivací, aktivací nanesením Pd v iontové formě a redukcí na Pd^{0}), bezproudé vyloučení chemického niklu a pyrofosfátovou mědí, galvanické nanesení kyselé mědi (po tomto procesu byl ze závěsu vytáhnut jeden kus z každého typu vzorku), pololesklého niklu, lesklého niklu (vz. D navíc mikroporézní nikl) a chromu, neutralizace a finální sušení proudem horkého vzduchu. Všechny procesy popsány detailně v kapitole 2.2. Na všech šesti vzorcích byly lihovou fixou vyznačeny linie jako vodící čáry pro budoucí provedení řezu a polohové body měření:

- vz. A: 1 – horní hrana, 2 – přední horní okraj, 3 – 4 – přední pohledová plocha, 5 – přední spodní plocha, 6 – 7 – zadní plocha
- vz. B: 1 – horní hrana, 2 – 3 – přední pohledová plocha, 4 – spodní plocha, 5 - spodní hrana, 6 – 7 – zadní plocha
- vz. D: 1 – horní hrana, 2 – 5 - přední strana, 6 – dolní hrana, 7 – 10 – spodní strana

3.2. Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Měření bylo provedeno na rentgenovém přístroji FISHERSCOPE® XDAL 237 (viz Obr. č. 22).

U vzorků D bylo na přední i zadní ploše proměřeno místo nad a místo pod bodem (nad – x.1, pod – x.2). Do tabulek a grafů byly posléze zaneseny ty body, které polohově odpovídaly CCC a světelné mikroskopii.

Pro snadnější manipulaci byly dílce zkráceny přímočarou pilou a dle potřeby byly na pohyblivé desce rentgenu uchycovány plastelínou. Po uspokojivém nasměrování dílce (rentgenový paprsek dopadal kolmo na měřenou plochu) bylo provedeno měření.

Obr. č. 22 - FISHERSCOPE® XDAL 237 [39]

3.3. Coulometrie za řízeného proudu

U vzorků A a B byl zvolen jeden bod na přední a jeden bod na zadní straně kliky. U vzorku D byly zvoleny 4 body na přední a 4 body na zadní straně destičky. Body byly zvoleny s ohledem na proveditelnost (tato metoda vyžaduje pro své měření rovnou plochu, aby nedocházelo k vytečení elektrolytu z měřící cely) a maximální blízkost k místu, kde byla provedena XRF. Na kompletně pokovených dílcích (Cu-Ni-Cr) byl také proveden tzv. step test, tedy měření tloušťky vrstev jednotlivých druhů niklových povlaků. Při běžném měření se zjišťuje pouze součet tlouštěk všech niklových povlaků.

Pro leptání vrstvy Cr byl použit jako elektrolyt roztok H_2SO_4 12 %, leptací rychlost 1 µm/min na předních stranách vzorků, 0,15 µm/min na zadních stranách vzorků (nedostačující mez detekce při rychlosti 1 µm/min) a elektroda s kruhovým ústí o průměru 3,2 mm. Ni vrstva byla měřena za použití elektrolytu roztoku NH_4NO_3 a NH_4SCN při leptací rychlosti 10 µm/min s kruhovým ústím elektrody o průměru 2,2 mm. Pro měření vrstvy Cu byl použit jako elektrolyt roztok NH_4NO_3 70 %, leptací rychlost 20 µm/min a průměr kruhového ústí elektrody 1,5 mm. K provedení STEP testu byl použit elektrolyt roztoku $NiCl_2$ 25 %, leptací rychlost 5 µm/min se stejným kruhovým ústím elektrody jako v případě měření součtové vrstvy niklu. Na zadních stranách vzorků byla zvolena rychlost pro leptání chromu 0,15 µm/min, vzhledem k nedostačující mezi detekci při rychlosti 1 µm/min.

Vzorky byly postupně upevněny na desku stojanu COULOSKOPE® V18 a měřeny přístrojem COULOSKOPE® CMS 2 STEP (viz Obr. č. 23)

Obr. č. 23 - COULOSKOPE® V18 a COULOSKOPE® CMS 2 STEP [34]

3.4. Světelná mikroskopie

Před provedením samotného měření na světelném mikroskopu musely být vzorky upraveny dle následujícího postupu: Podle narýsované linie byl proveden řez automatickou a manuální pilou pro abrazivní řezání za mokra STRUERS discotom-6. Na dílcích byla posléze provedena druhá série řezů za účelem zkrácení vzorků pro potřeby lisování. Plátky ABS destiček byly navíc rozřezány každý na 3 části opět pro účely lisování. K lisování vzorků A a B byl použit automatický lis STRUERS Citopress-10. Tyto vzorky byly lisovány 4 minuty pod tlakem 350 bar při 180 °C. Pro vzorky D bylo zvoleno lisování za studena, aby se předešlo zhroucení tenké desky polymeru a jejích kovových povlaků vlivem vysokého tlaku a teploty.

Na vytvořených tabletách byly vyznačeny body měření, které polohově odpovídaly bodům z předešlé XRF a CCC. Na těchto bodech byl proveden snímek světelným mikroskopem ZEISS AxioObserver Z1m a pomocí softwaru byla změřena tloušťka vrstev mědi a niklu. Vrstva chromu byla touto metodou neměřitelná.

3.5. Elektronová mikroskopie

V samotném závěru byl vybrán vzorek, na kterém byl proveden tzv. maping (viz Obr. č. 36) pomocí elektronového mikroskopu, kterým bylo potvrzeno prvkové složení nanesených vrstev (viz Obr. č. 37).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Tab. č. 2 - naměřené hodnoty vz. A, B, D - Cu

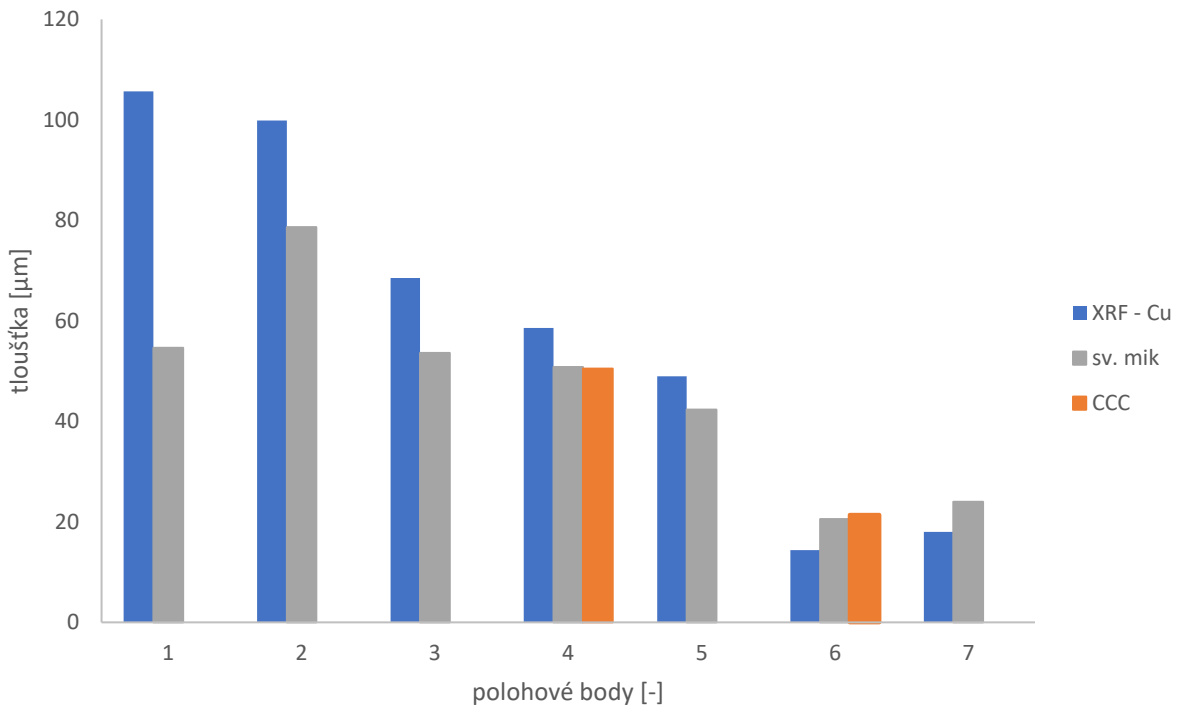
[μm]

	body		Cu	Ni		Cu		Cu
A	1	XRF	105,7	0	CCC	-	sv. mik.	54,61
	2		99,9	0,01		-		78,63
	3		68,5	0,01		-		53,6
	4		58,6	0,01		50,5		50,79
	5		49	0,02		-		42,35
	6		14,4	0,09		21,4		20,57
	7		18	0,08		-		24
	body		**Cu**	**Ni**		**Cu**		**Cu**
B	1	XRF	125	0	CCC	-	sv. mik.	88,8
	2		87,4	0		-		70,59
	3		88,9	0		-		65,62
	4		99	0,01		74		71,74
	5		103,7	0,01		-		100,16
	6		36,4	0,07		-		37,15
	7		28,2	0,1		27,4		26,99
	body		**Cu**	**Ni**		**Cu**		**Cu**
D	1	XRF	23,3	0,16	CCC	-	sv. mik.	20,43
	2.1		35,3	0,06		23,9		23,12
	3.1		27,8	0,07		22		21,97
	4.1		26,2	0,07		22,3		21,94
	5.1		32,4	0,06		25		24,75
	6		21,9	0,13		-		20,19
	7.1		17	0,13		12,7		12,51
	8.1		15,4	0,17		10,4		10,32
	9.1		8,07	0,3		6,5		7,01
	10.1		16,2	0,16		12,6		12,72

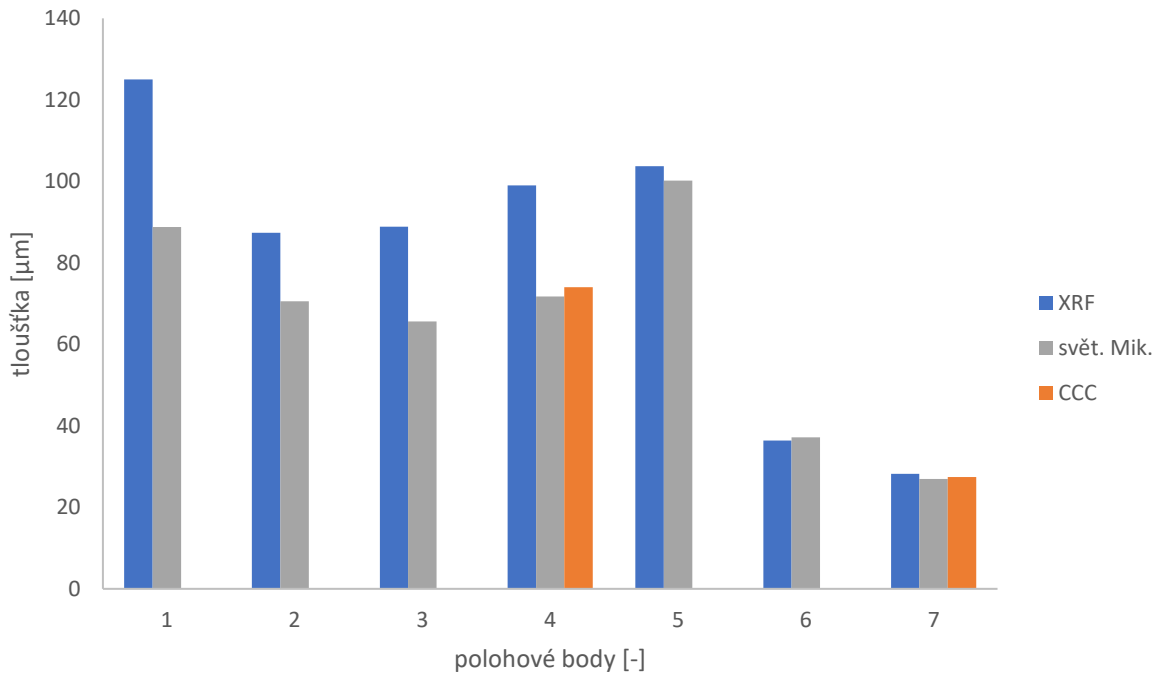
Tab. č. 3 - naměřené hodnoty vz. A, B, D - Cu, Ni, Cr

[µm]

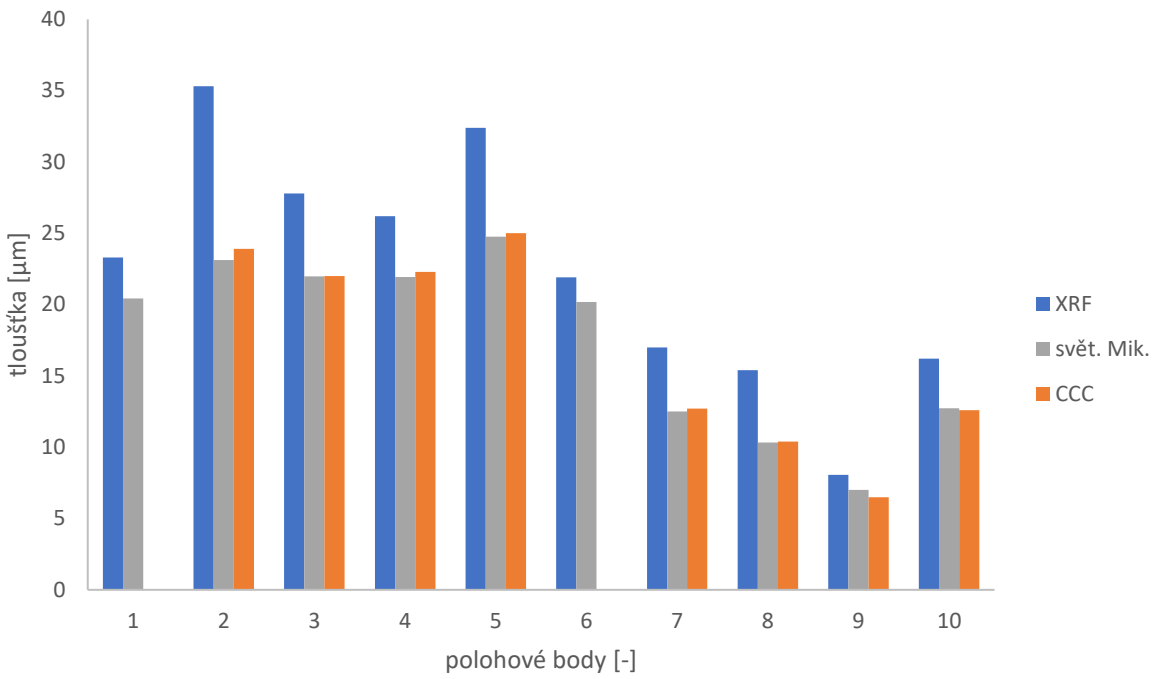
	body		Cu	Ni	Cr		Cu	Ni	Cr		Cu	Ni
	1		69,8	30,4	0,56		-	-	-		69,64	32,81
	2		71,6	32,9	0,64		-	-	-		68,15	33,26
	3		60,3	23,7	0,42		49,6	25,3	0,4		50,44	27,02
A	4	**XRF**	43,7	17,3	0,29	**CCC**	35,4	14,2	0,32	**sv. mik.**	34,3	14,72
	5		28,6	12,3	0,25		-	-	-		26	11,67
	6		16,9	5,15	0,09		16,8	4,62	0,11		16,9	4,75
	7		20,6	7,53	0,14		17,8	6,7	0,15		18,26	6,28
	body		**Cu**	**Ni**	**Cr**		**Cu**	**Ni**	**Cr**		**Cu**	**Ni**
	1		98,6	36	0,67		-	-	-		72,25	35,08
	2		73,6	25,9	0,39		-	-	-		50,47	25,17
	3		69,9	23,1	0,42		50,7	19,09	0,45		50,87	20,69
B	4	**XRF**	79,7	25,1	0,46	**CCC**	53,1	23,2	0,48	**sv. mik.**	53,85	24,51
	5		64,1	24,8	0,48		-	-	-		48,02	23,84
	6		39,1	10,9	0,23		24,8	8,6	0,25		23,45	8,3
	7		33,3	9,87	0,25		22,2	8	0,22		23,01	7,8
	body		**Cu**	**Ni**	**Cr**		**Cu**	**Ni**	**Cr**		**Cu**	**Ni**
	1		23,2	19,8	0,51		-	-	-		17,26	16,94
	2.1		38,2	17,2	0,4		21,8	11,3	0,39		21,61	11,62
	2.2		34,8	13,2	0,31		20,6	10,09	0,38		-	-
	3.1		34,7	12,4	0,31		19,3	10	0,35		19,34	10,68
	3.2		30,5	12,7	0,31		19,5	10,09	0,37		-	-
	4.1		30,3	12,8	0,32		19,4	10,5	0,37		19,66	11
D	5.1	**XRF**	39,7	16,6	0,43	**CCC**	22,5	13,7	0,49	**sv. mik.**	23,34	14,52
	6		16,5	24,1	0,51		-	-	-		17,13	25,07
	7.1		22,8	9,61	0,22		9,2	2,5	0,06		9,01	2,64
	8.1		12,9	3,58	0,06		6,8	3,5	0,05		8,17	3,68
	8.2		10	3,01	0,03		7,4	1,98	0,05		-	-
	9.1		10,9	2,94	0,03		7,8	2,4	0,04		7,28	2,55
	10.1		24,6	6,49	0,13		11,0	4,1	0,12		11,08	4,01



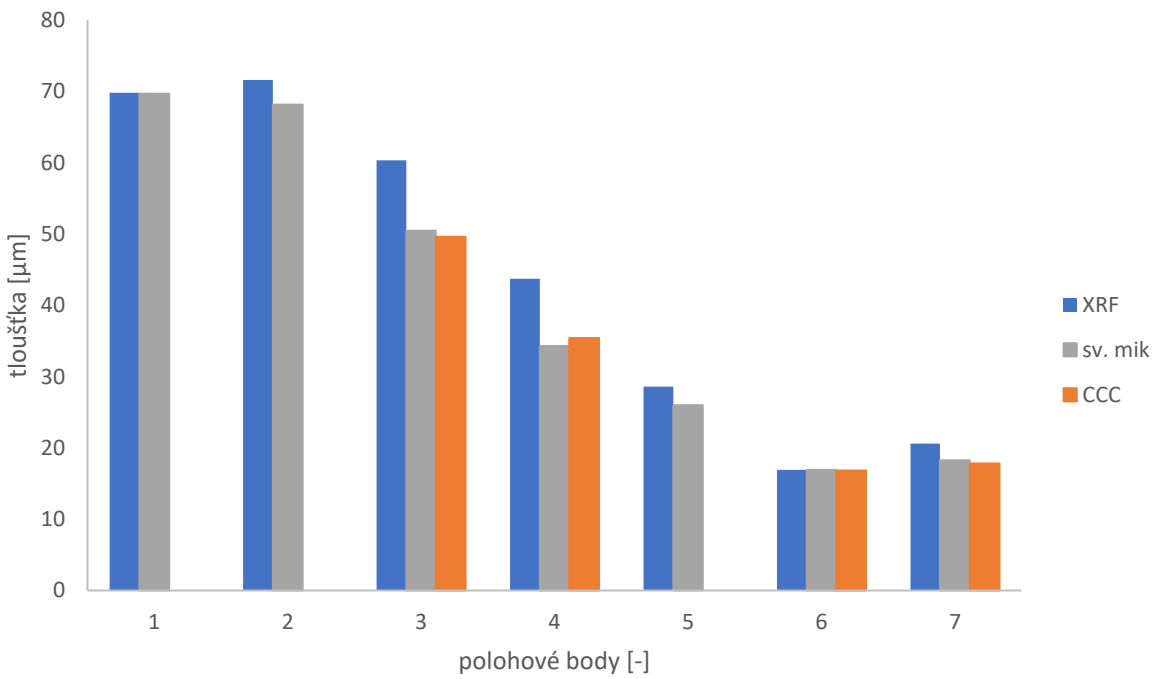
Graf 1 - vz. A Cu



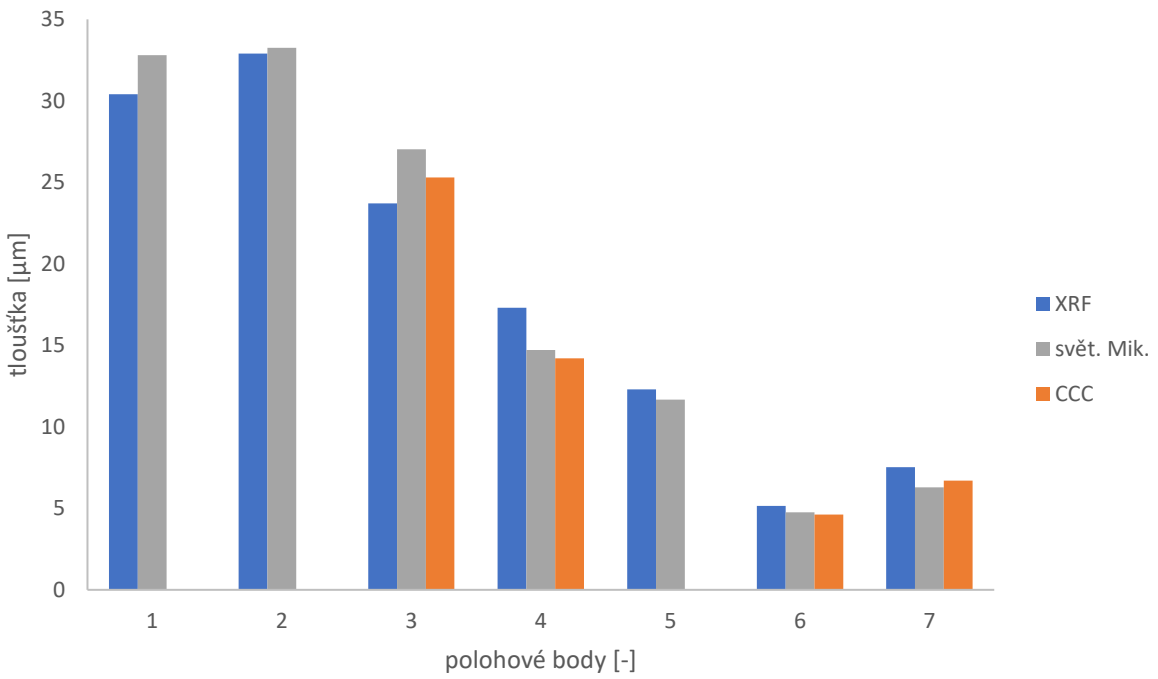
Graf 2 - vz B Cu



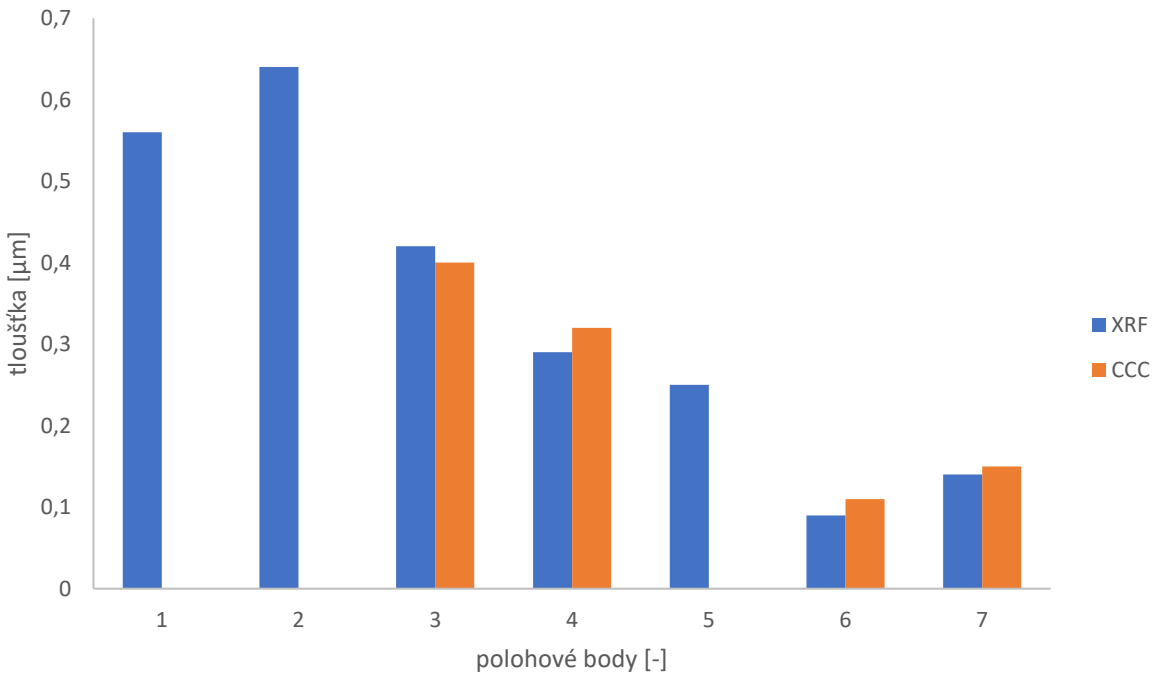
Graf 3 - vz. D Cu



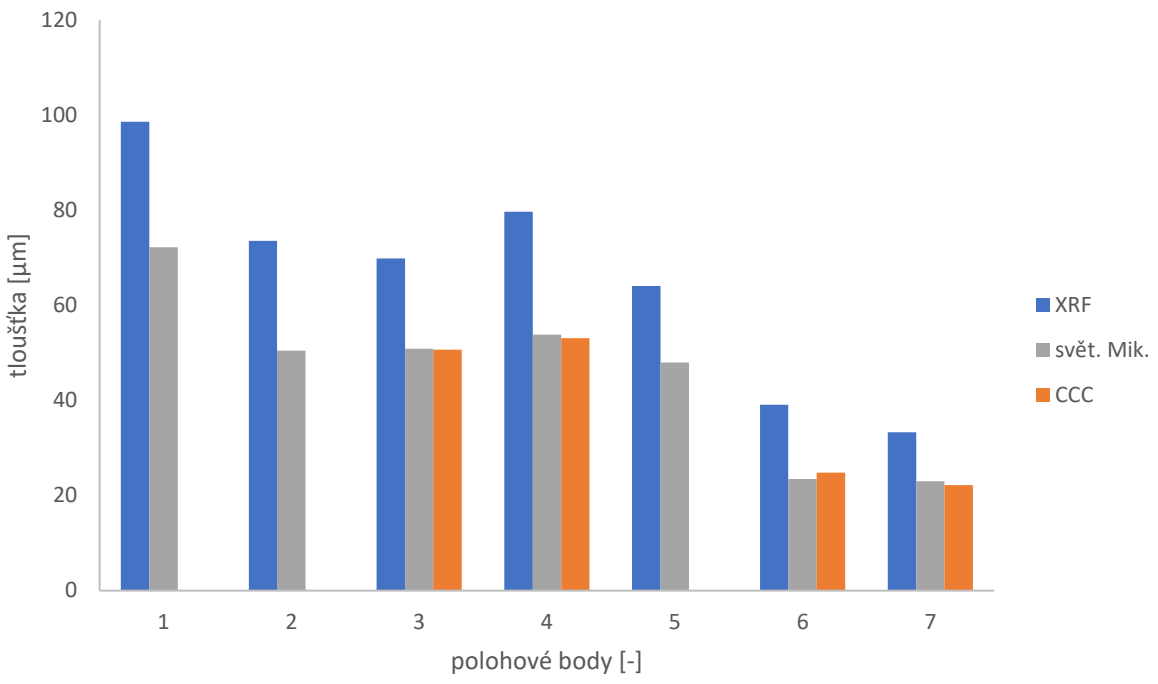
Graf 4 - vz. A Cu-Ni-Cr (Cu)



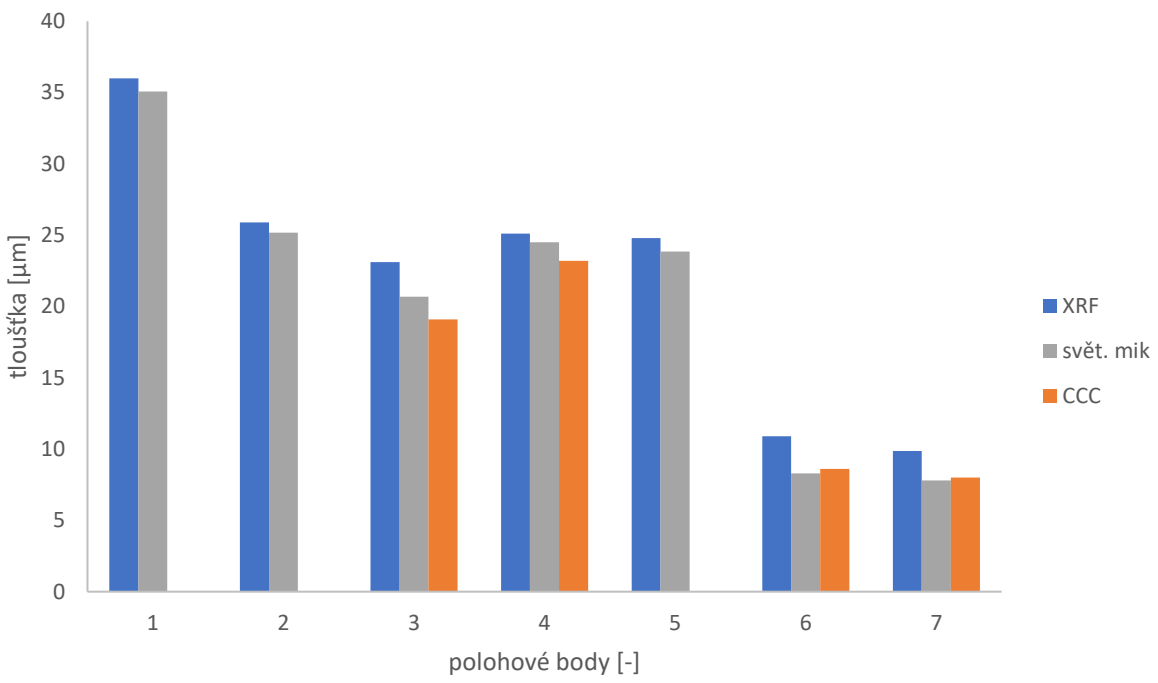
Graf 5 - vz. A Cu-Ni-Cr (Ni)



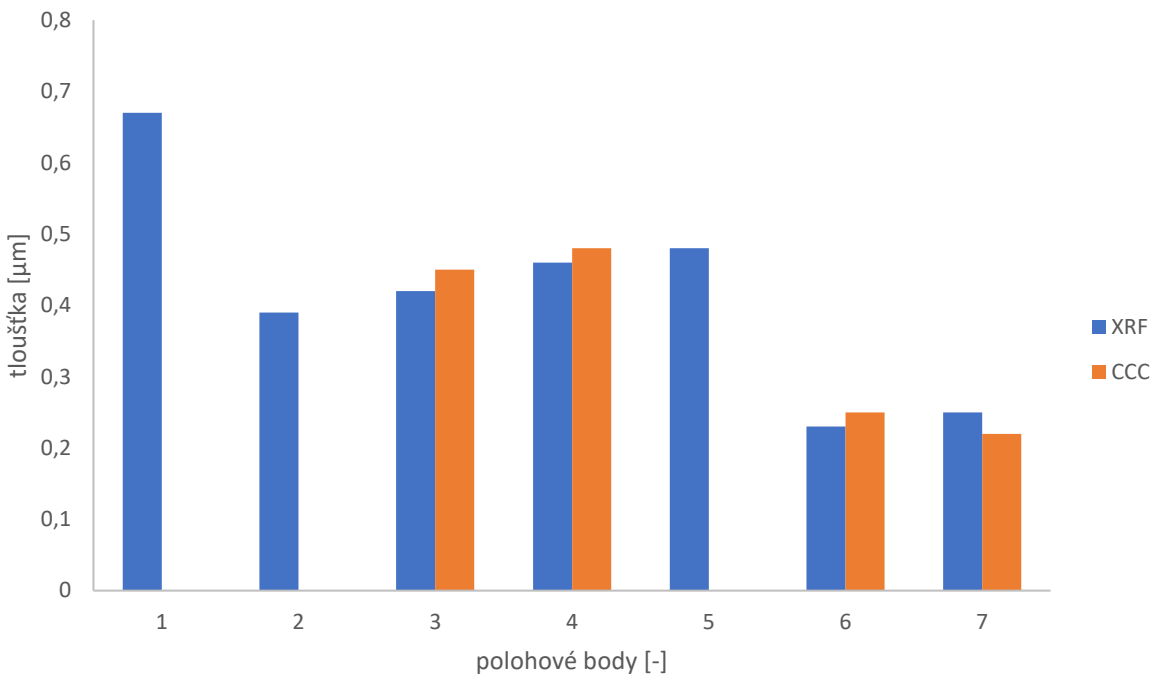
Graf 6 - vz. A Cu-Ni-Cr (Cr)



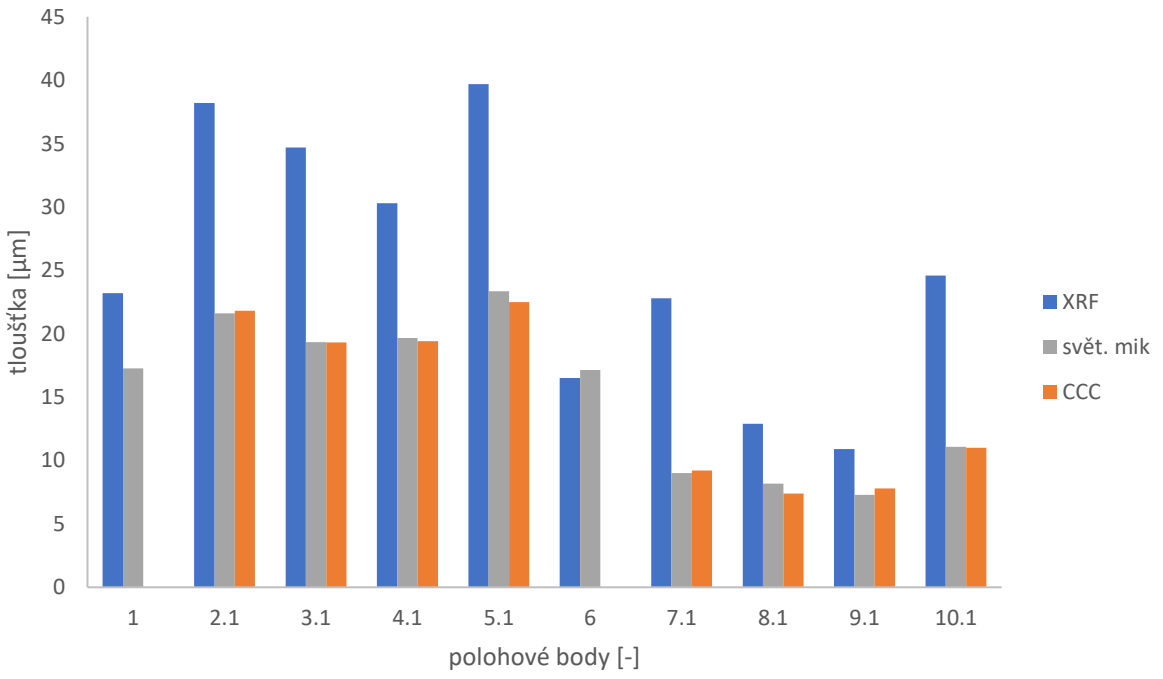
Graf 7 - vz. B Cu-Ni-Cr (Cu)



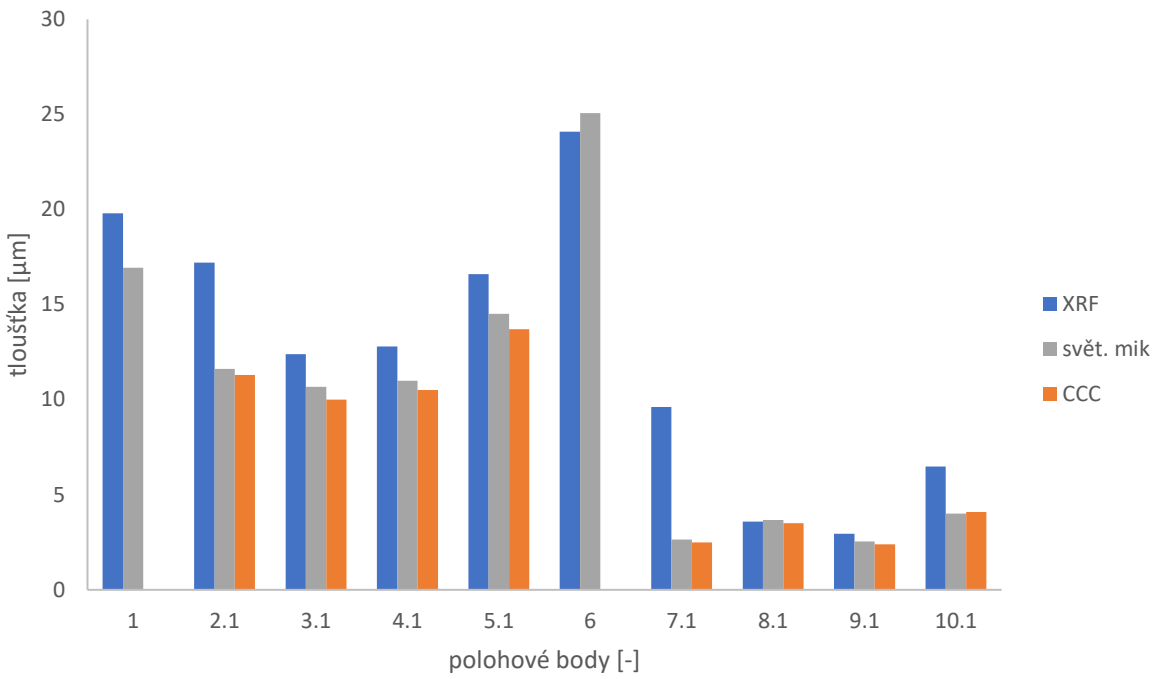
Graf 8 - vz. B Cu-Ni-Cr (Ni)



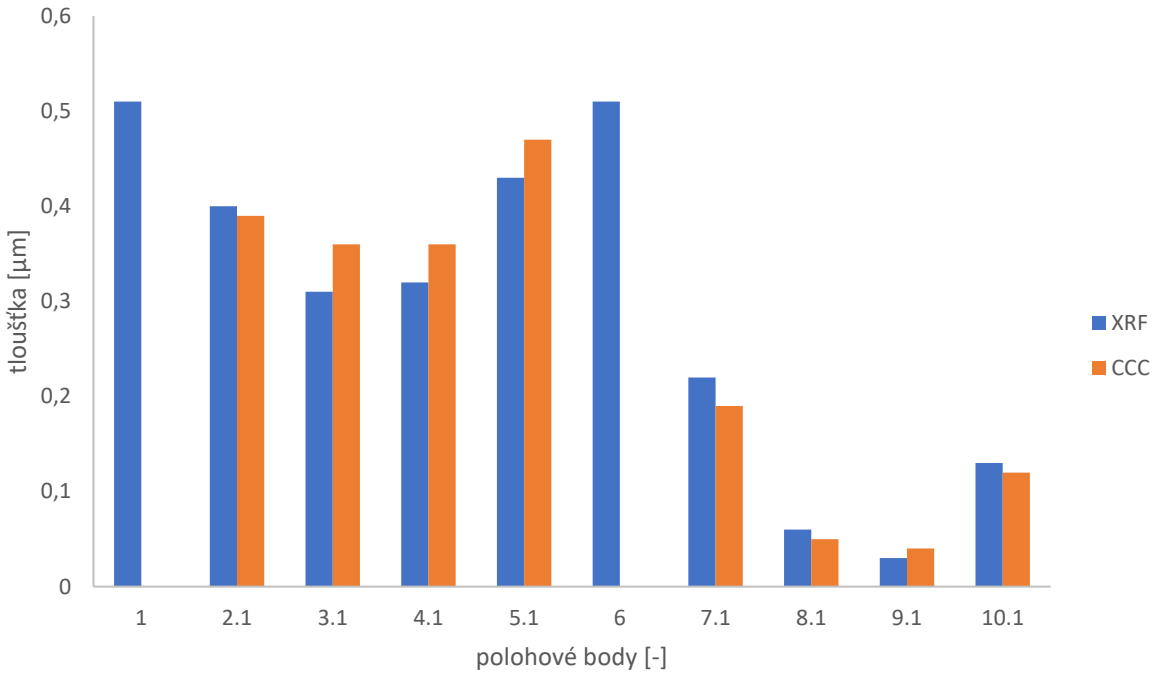
Graf 9 - vz. B Cu-Ni-Cr (Cr)



Graf 10 - vz. D Cu-Ni-Cr (Cu)



Graf 11 - vz. D Cu-Ni-Cr (Ni)



Graf 12 - vz D Cu-Ni-Cr (Cr)

Z Tab. č. 2 je patrné, že nejlepší míru detekce má metoda XRF. Jako jediná z metod pro měření tloušťky kovových vrstev totiž dokázala odhalit přítomnost chemického niklu (v případě měření dílů pouze s vrstvou kyselé Cu). Naměřené hodnoty však vykazují velké odchylky od zbylých dvou metod. To je dáno problematikou XRF u měření povlaků na nevodivém podkladovém materiálu. Primární radiace odrážena polymerem zvyšuje pozadí spektra, čímž přispívá ke snížení citlivosti měření. Druhým faktorem ovlivňující výsledky měření multivrstev je celková tloušťka dané multivrstvy, kde s rostoucí celkovou tloušťkou roste chyba měření. Největších chyb tedy metoda dosahuje u měření tloušťky galvanické mědi v multivrstvě, jelikož měděný povlak je překryt následnými vrstvami Ni a Cr. Na základě grafů lze označit chybu měření za systematickou, jelikož hodnoty XRF vykazují stejný trend změn tlouštěk povlaků jako metoda světelné mikroskopie a CCC. Měření na rentgenu je velice rychlé, lze pro něj vybrat libovolný bod na materiálu, vzorky není potřeba nějak upravovat a jako jediná ze tří použitých metod pro měření tloušťky povlaku je nedestruktivní. [40].

Z výše uvedených grafů lze vidět, že hodnoty naměřené metodou CCC jsou velmi blízké hodnotám ze světelného mikroskopu. Jelikož je měření na světelném mikroskopu metodou absolutní, považujeme výsledky z něj za nejvíce odpovídající skutečnosti. Data získaná provedením coulometrie se od dat ze světelné mikroskopie liší většinou o desetiny, někdy dokonce o setiny μm. Mezi nevýhody CCC bezpochyby patří destruktivnost metody a neschopnost měřit na libovolném místě dílce. Vzhledem k tvarové složitosti vzorků (konkávní a konvexní prvky) hrozí po zvolení nerovné plochy měření vytečení elektrolytu z elektrody. Nejproblematičtější je v tomto ohledu měření chromové vrstvy, jelikož kruhové ústí elektrody sloužící k tomuto účelu má největší plochu. Měření na hranách je rovněž vyloučeno. CCC je metoda přesná, relativně rychlá a k jejímu provedení není třeba vzorky speciálně upravovat. Nespornou výhodou této metody je také schopnost rozeznat jednotlivé niklové vrstvy provedením STEP testu (viz Obr. č. 31).

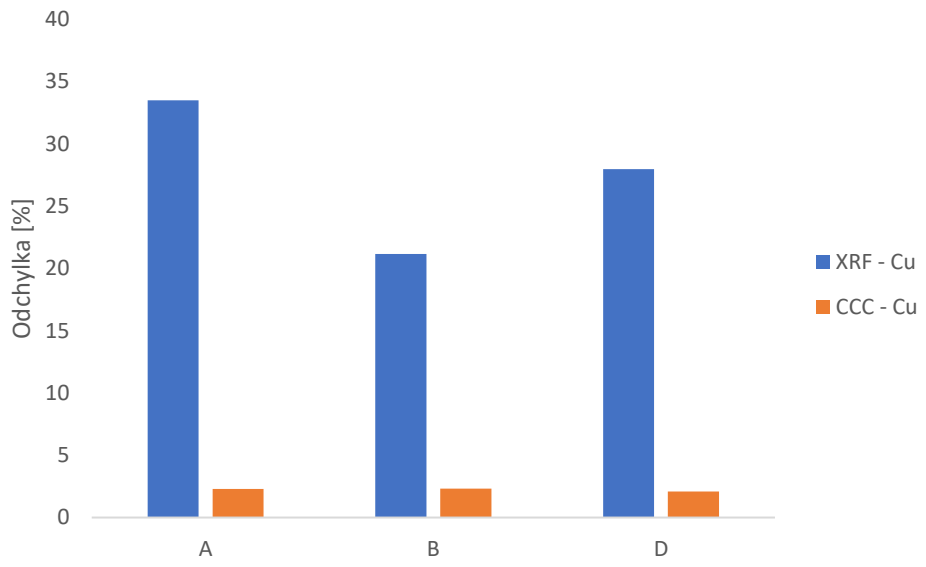
Před provedením měření na světelném mikroskopu je nutná specifická úprava vzorků nařezáním, zalisováním do pryskyřice, broušením a leštěním. Nutnost těchto úprav dělá ze světelné mikroskopie časově nejnáročnější metodu. Časová náročnost je ovšem kompenzována přesností. Světelná mikroskopie je metodou absolutní, a proto jsou její hodnoty považovány za etalon pro zbylá měření. Velkou nevýhodou je však náročnost měřit chromový povlak, jehož tloušťka je ze všech povlaků výrazně nejmenší (do 1 μm). Vrstva chromu byla patrná pouze na místech s nejširším povlakem a ani zde nebylo měření proveditelné. Jednotlivé vrstvy niklů by byly rozeznatelné pouze v případě úpravy vzorků leptáním, které by ještě zvýšilo časovou náročnost metody.

Z grafů je rovněž patrné, jak se mění tloušťka povlaků v jednotlivých místech dílce. Hrany a okraje jsou pokoveny nejsilnější vrstvou. Na rovných plochách jsou nejslabší vrstvy uprostřed. Proudová hustota při pokovování je totiž největší v místech, kde je díl uchycen vodivými úchyty (na horní a spodní hraně). Směrem doprostřed proudová hustota (a tedy

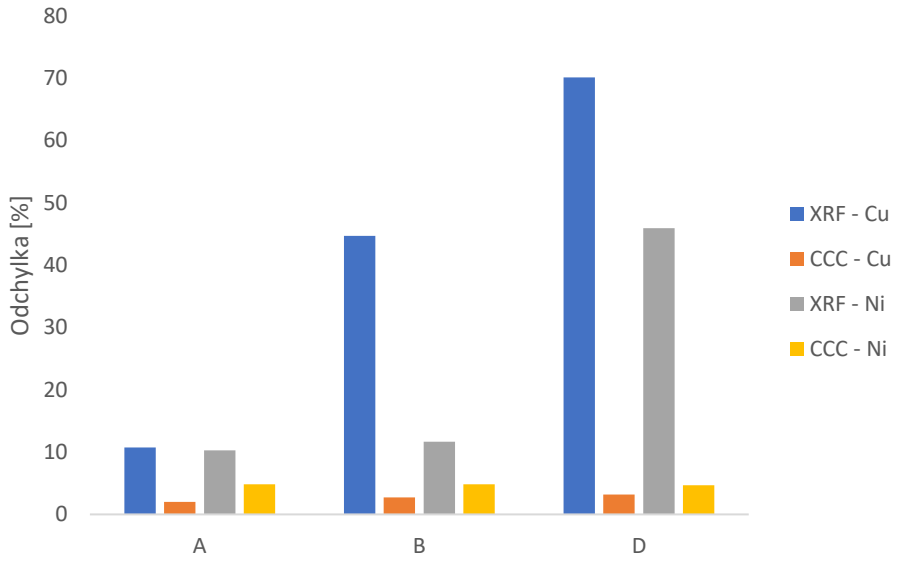
i tloušťka povlaku) klesá. Zadní nepohledové strany jsou pokoveny nejméně vzhledem k orientaci dílů od anody.

Tab. č. 4 - chyby měření XRF a CCC

Cu		**XRF**	**CCC**	**Cu-Ni-Cr**		**XRF**		**CCC**	
vzorek	body	Cu [%]	Cu [%]	vzorek	body	Cu [%]	Ni [%]	Cu [%]	Ni [%]
A	1	93.55	-	**A**	1	0,23	7,35	-	-
	2	27,05	-		2	5,06	1,08	-	-
	3	27,8	-		3	19,55	12,29	1,67	6,37
	4	15,38	0,57		4	27,41	17,53	3,21	3,53
	5	15,7	-		5	10,00	5,40	-	-
	6	30	4,04		6	0	8,42	0,59	2,74
	7	25	-		7	12,81	19,90	2,52	6,69
	průměr	**33,5**	**2,3**		**průměr**	**10,72**	**10,28**	**2,00**	**4,83**
B	1	40,77	-	**B**	1	36,47	2.62	-	-
	2	23,81	-		2	45,83	2.90	-	-
	3	35,48	-		3	37.41	11.65	0,33	7,73
	4	38	3,15		4	48.00	2.41	1,39	5,34
	5	3,53	-		5	33.49	4.03	-	-
	6	2,02	-		6	66.74	31.33	5,76	3,61
	7	4,48	1,52		7	44.72	26.54	3,52	2,56
	průměr	**21,16**	**2,33**		**průměr**	**44.67**	**11.64**	**2,75**	**4,81**
D	1	14,05	-	**D**	1	34,41	16,88	-	-
	2.1	52,68	3,37		2.1	76,77	48,02	0,88	2,75
	3.1	26,54	0,14		3.1	79,42	16,10	0,21	6,37
	4.1	19,42	1,64		4.1	54,12	16,36	1,32	4,55
	5.1	30,91	1,01		5.1	70,09	14,33	3,60	5,65
	6	8,47	-		6	3,68	3,87	-	-
	7.1	35,89	1,52		7.1	153,05	264,02	2,11	5,30
	8.1	49,22	0,78		8.1	57,89	2,72	9,42	4,89
	9.1	15,12	7,28		9.1	49,73	15,29	7,14	5,88
	10.1	27,36	0,94		10.1	122,02	61,85	0,72	2,24
	průměr	**27,97**	**2,08**		**průměr**	**70,12**	**45,94**	**3,18**	**4,70**
celkový průměr		**27,59**	**2,16**	**celkový průměr**		**45,37**	**25,54**	**2,77**	**4,76**



Graf 13 – rozdíly chyb XRF a CCC vzorků Cu



Graf 14 – rozdíly chyb XRF a CCC vzorků Cu-Ni-Cr

Chyba byla vypočítána jako procentuální rozdíl hodnot světelné mikroskopie. Z Tab. č. 4 je patrné, že metoda XRF není nejvhodnější pro měření tloušťky multivrstevnatých povlaků na polymerních substrátech jako je ABS, ABS/PC a PA-6. Chyba měření XRF jednotlivých vrstev je ovlivněna celkovou tloušťkou multivrstvy, tedy nejmenší chyba měření vzniká u povrchové vrstvy – Cr vrstva a u dalších vrstev směrem k základnímu materiálu tato chyba roste v pořadí měření Ni vrstev a Cu vrstvy. Z Tab. č. 4 je patrný rozdíl v chybovosti měření Cu vrstvy v případě měření dílů jenom s Cu vrstvou a dílů s multivrstvou Cu-Ni-Cr.

Metoda CCC dosahuje nízkých chyb (vždy do 5 %) a to jak u měření tloušťky vrstvy mědi, tak vrstvy niklu.

Tab. č. 5 - rozdíly hodnot XRF a CCC při měření Cr povlaku

Cu-Ni-Cr		rozdíl XRF a CCC
vzorek	body	Cr [%]
A	3	5,00
	4	9,38
	6	18,18
	7	6,67
	průměr	**9,81**
B	3	6,67
	4	4,17
	6	8,00
	7	13,64
	průměr	**8,12**
D	2.1	2,56
	2.2	16,22
	3.1	13,89
	3.2	13,89
	4.1	11,11
	5.1	8,51
	7.1	15,79
	8.1	20,00
	8.2	40,00
	9.1	25,00
	10.1	8,33
	průměr	**15,94**
celkový průměr		**11,29**

Rozdíly hodnot tlouštěk chromových povlaků metod XRF a CCC jsou výrazně nižší, než u Cu a Ni povlaků. Tab. č. 5 tedy potvrzuje teorii, že čím slabší a svrchnější vrstvu povlaku měříme, tím je metoda XRF přesnější.

5. ZÁVĚR

Metoda XRF je sice rychlá, nenáročná na úpravu vzorků a nedestruktivní, nicméně chybovost této metody při měření tloušťky multivrstevnatých povlaků na polymerních substrátech roste s celkovou tloušťkou měření multivrstvy. Světelná mikroskopie je absolutní a její výsledky tedy odpovídají nejvíce skutečnosti. Úprava vzorků je však časově náročná a velkým nedostatkem je neschopnost rozlišit chromový povlak v závislosti na použitém vybavení – optickém mikroskopu. Coulometrie za řízeného proudu je sice metodou destruktivní, chybovost je však přijatelná a jako jediná ze tří použitých metod dokáže rozeznat jednotlivé druhy niklových povlaků na základě jejich rozdílu elektrochemického potenciálu, který je důležitý z hlediska korozní odolnosti dané multivrstvy.

K přihlédnutí k přesnosti, časové náročnosti a praktičnosti, byla metoda CCC vyhodnocena jako optimální metoda pro měření tlouštěk jednotlivých vrstev na tvarově složitých a multivrstevnatých dílech pro aplikaci v průmyslu.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] BODLÁK, Aleš a Tomáš ZELENÝ. *Plating on Polyamid: Základní informace – interní dokument LARS Chemie, spol. s.r.o.*

[2] BASDEKIS, C.H. *ABS PLASTICS*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.

[3] STARÝ, M. *Terpolymery ABS: Zpracování a použití*. Praha: SNTL, 1977.

[4] PLACEK, C. *ABS resin manufacture*. Park Ridge, N.J.: Noyes Data, 1970. ISBN 08-155-0324-5.

[5] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.

[6] OKADA, Takumi, Michael C. FAUDREE, Naoya TSUCHIKURA a Yoshitake NISHI. Improvement of Low-Temperature Impact Value of Sandwich-Structural (CFRP/ABS/CFRP) Laminate Plies by Homogeneous Low-Energy Electron Beam Irradiation (HLEBI). *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. 2016, **57**(3), 305-311 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.2320/matertrans.M2015332. ISSN 1345-9678. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/57/3/57_M2015332/_article

[7] *Rapra Review Report: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers*. Shawbury: RAPRA TECHNOLOGY, 1993, **6**(10). ISSN 0889-3144.

[8] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0241-3.

[9] BODLÁK, Aleš a Tomáš ZELENÝ. *Principy Galvanického kovení (Elektroplating) – interní dokument LARS Chemie, spol. s.r.o.*

[10] MALLORY, Glenn O. a Juan B. HAJDU. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Orlando, Fla.: The Society, c1990. ISBN 09-365-6907-7.

[11] Adcock J.L., *Electroplating Plastics, American Electroplaters and Surface Finishers Society*.

[12] POKORNÝ, P., J. ŠVADLENA, P. NOVÁK, P. SZELAG a L. ŠUBERT. Zhodnocení příčin vzniku defektních kovových povlaků na polymerním systému ABS / The assessment of causes of formation of defective metallic coatings on the ABS polymer system. *Koroze a ochrana materialu*. 2014, **58**(3), 75-83. DOI: 10.2478/kom-2014-0014. ISSN 1804-1213. Dostupné také z: http://content.sciendo.com/view/journals/kom/58/3/article-p75.xml

[13] ŠUBERT L. Plasty a galvanická povrchová úprava, Tribotechnika 2014, 2, 40-43.

[14] Design and Converting Techniques for Plating Cycolac Brand ABS," EP-3510, Marbon Division, Borg-Warner Corporation, Technical Bulletin, (May 1967).

[15] RANTELL, A. a A. HOLTZMAN. Mechanism of Activation of Polymer Surfaces by Mixed Stannous Chloride/Palladium Chloride Catalysts. *Transactions of the IMF*. 2017, **51**(1), 62-68. DOI: 10.1080/00202967.1973.11870267. ISSN 0020-2967. Dostupné také z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00202967.1973.11870267

[16] BODLÁK, Aleš a Tomáš ZELENÝ. *Předúprava Adhemax PA leptání Cr VI – interní dokument LARS Chemie, spol. s.r.o.*

[17] DE MINJER, C. H. a P. F. J. v. d. BOOM. The Nucleation with SnCl[sub 2]-PdCl[sub 2] Solutions of Glass Before Electroless Plating. *Journal of The Electrochemical Society*. 1973, **120**(12). DOI: 10.1149/1.2403321. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2403321
[18] WEDEL, R. G. (1975). *Mechanism for Corrosion-Associated Blisters on Plated Plastics*. *Plating*, *62*(3), 235.
[19] BODLÁK, Aleš a Tomáš ZELENÝ. *Předúprava Adhemax PA – interní dokument LARS Chemie, spol. s.r.o*.
[20] WEDEL, R. G. (1975). Mechanism for Corrosion-Associated Blisters on Plated Plastics. *Plating*, *62*(1), 40.
[21] Business: Plating Unit. *DALYUK PLATING* [online]. [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: http://www.daelyuk.co.kr/en/business/plating2.html
[22] KIRKWOOD, Henry J., Martin D. DE JONGE, Ondrej MURÁNSKY, et al. Simultaneous X-ray diffraction, crystallography and fluorescence mapping using the Maia detector. *Acta Materialia*. 2018, **144**, 1-5. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.10.025. ISSN 13596454. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417308741
[23] MESTEK, Oto. *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010.
[24] The Electromagnetic Spectrum. *Miniphysics* [online]. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: https://www.miniphysics.com/electromagnetic-spectrum_25.html#
[25] Elemental Analysis information: XRF Technology. *Thermo Fisher SCIENTIFIC* [online]. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html
[26] Handled XRF: How it works. *BRUKER* [online]. Massachusetts [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/how-xrf-works.html
[27] ISO 2177:2003. *Metallic coatings -- Measurement of coating thickness -- Coulometric method by anodic dissolution*. 3rd ed. Switzerland, 2003.
[28] EHL, Rosemary Gene a Aaron J. IHDE. Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. *Journal of Chemical Education*. 1954, **31**(5), 226-232. DOI: 10.1021/ed031p226.
[29] ŘEZANKA, P., G BRONCOVÁ, T. V. ŠIŠKANOVÁ, M. KONĎÁK a M. VOSMANSKÁ. Coulometrie. *Www.vscht.cz* [online]. Praha [cit. 2019-03-06]. Dostupné z: https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Coulometrie.pdf?redirected
[30] *Elektroanalytické metody: sborník přednášek z kurzu*. Český Těšín: 2 Theta, 2001. Analytical standards and equipment. ISBN 80-863-8007-6.
[31] HARRAR, J.E. Analytical controlled-potential coulometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1987, **6**(6), 152-157. DOI: 10.1016/0165-9936(87)80010-9. ISSN 01659936. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0165993687800109

[32] ČÁSLAVSKÝ, Josef a Jiří Georg Kamil ŠEVČÍK. *Analýza organických látek: učební text projektu "Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy" : modul K02-2014*. Český Těšín: 2 THETA, 2014. Analytical standards and equipment. ISBN 978-80-260-7085-6.
[33] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
[34] *COULOSCOPE® CMS2 and COULOSCOPE® CMS2 STEP: Measurement of coating thicknesses and electrochemical potentials according to the coulometric method*. 2014.
[35] KARASOVÁ, Alexandra a Andra NISTOR. *OPTICKÁ (světelná) MIKROSKOPIE*. VŠCHT Praha.
[36] MACHEK, Václav. *Kovové materiály 2: vlastnosti a zkoušení kovových materiálů*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05527-4.
[37] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA. *Praktikum z kovových materiálů: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. ISBN 978-80-214-5463-7.
[38] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2019-05-05]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie
[39] FISCHERSCOPE® X-RAY XDAL® 237: X-Ray Fluorescence Measuring Instrument with a Programmable XY-Stage and Z-Axis for Automated Measurements of thin Coatings and for Material Analysis. *Fischer technology* [online]. 2017, 12.1.2017 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: http://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/tds/EN/TDS_XDAL_237_952-061_en.pdf
[40] WinFTM Seminar – A2 ("Messung von Beschichtungen auf leichten Grundwerkstoffen/Measurements of Coatings on Light Substrate Materials")

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

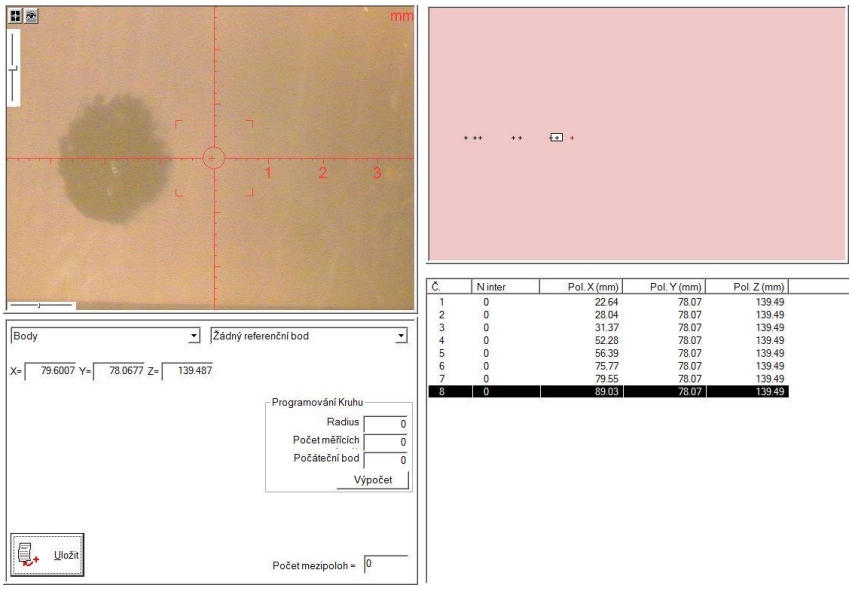
ABS	akrylonitril-butadien-styren
CCC	Coulometrie za řízeného proudu
CPC	Coulometrie za řízeného potenciálu
EDS	energiově disperzní spektroskopie
hPS	houževnatý polystyren
PA-6	polyamid 6
PA-66	polyamid 66
PAN	polyakrylonitril
PB	poylbutadien
PS	polystyren
SAN	styrenakrylonitril
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
XRF	X-ray fluorescence

PŘÍLOHY

Obr. č. 24 - vzorky (zleva - A, B, D)

Obr. č. 26 - uchycení vzorků při XRF a CCC

Obr. č. 25 - tablety vzorků pro světelnou mikroskopii a SEM



Obr. č. 27 - fotografie z měření XRF

PROTOKOL
Měření vrstvy

LARS Chemie, spol. s r.o.
Radlas 5
602 00 Brno
IČO 26936496

Číslo protokolu:

HELMUT FISCHER GmbH
Industriestrasse 21
71069 Sindelfingen

Fischerscope® **WinFTM XDAL 237**
Měřeno dle ISO 3497.

Zákazník:
Typ dílu: ABS destička - Cr - přední strana
Typ vrstvy: Cr/Ni/Cu/ABS/(Cu)
Požadovaná tloušťka pokovení:

n=	1	Cr 1 =	0.40	µm	Ni 2 =	17.2	µm	Cu 3 =	38.2	µm
n=	2	Cr 1 =	0.31	µm	Ni 2 =	13.2	µm	Cu 3 =	34.8	µm
n=	3	Cr 1 =	0.31	µm	Ni 2 =	12.4	µm	Cu 3 =	34.7	µm
n=	4	Cr 1 =	0.31	µm	Ni 2 =	12.7	µm	Cu 3 =	30.5	µm
n=	5	Cr 1 =	0.32	µm	Ni 2 =	12.8	µm	Cu 3 =	30.3	µm
n=	6	Cr 1 =	0.39	µm	Ni 2 =	15.2	µm	Cu 3 =	38.8	µm
n=	7	Cr 1 =	0.43	µm	Ni 2 =	16.6	µm	Cu 3 =	39.7	µm
n=	8	Cr 1 =	0.61	µm	Ni 2 =	23.7	µm	Cu 3 =	44.7	µm

Průměr	0.386 µm	15.5 µm	36.4 µm
Standardní odchylka	0.104 µm	3.81 µm	4.87 µm
C.O.V. (%)	26.94	24.61	13.37
Rozsah	0.31 µm	11.3 µm	14.4 µm
Počet měření	8	8	8
Min. hodnota	0.31 µm	12.4 µm	30.3 µm
Max.hodnota	0.61 µm	23.7 µm	44.7 µm
Měřicí čas	30 sec		

Obr. č. 28 - vzorový protokol XRF (D - Cu-Ni-Cr přední strana)

PROTOKOL
Měření vrstvy

LARS Chemie, spol. s r.o.
Radlas 5
602 00 Brno
IČO 26936496

Číslo protokolu:

HELMUT FISCHER GmbH
Industriestrasse 21
71069 Sindelfingen

Fischerscope® **WinFTM XDAL 237**
Měřeno dle ISO 3497.

Zákazník:
Typ dílu: Klika_A_Cr
Typ vrstvy: Cr/Ni/Cu/ABS/(Cu)
Požadovaná tloušťka pokovení:

n=	1	Cr 1 =	0.56 µm	Ni 2 =	30.4 µm	Cu 3 =	69.8 µm
n=	2	Cr 1 =	0.64 µm	Ni 2 =	32.9 µm	Cu 3 =	71.6 µm
n=	3	Cr 1 =	0.42 µm	Ni 2 =	23.7 µm	Cu 3 =	60.3 µm
n=	4	Cr 1 =	0.29 µm	Ni 2 =	17.3 µm	Cu 3 =	43.7 µm
n=	5	Cr 1 =	0.25 µm	Ni 2 =	12.3 µm	Cu 3 =	28.6 µm
n=	6	Cr 1 =	0.09 µm	Ni 2 =	5.15 µm	Cu 3 =	16.9 µm
n=	7	Cr 1 =	0.14 µm	Ni 2 =	7.53 µm	Cu 3 =	20.6 µm

Průměr	0.343 µm	18.5 µm	44.5 µm
Standardní odchylka	0.208 µm	10.9 µm	23.1 µm
C.O.V. (%)	--------	--------	--------
Rozsah	0.55 µm	27.8 µm	54.6 µm
Počet měření	7	7	7
Min. hodnota	0.09 µm	5.15 µm	16.9 µm
Max.hodnota	0.64 µm	32.9 µm	71.6 µm
Měřící čas	30 sec		

Měření provedl: Koller
Datum měření: 10.4.2019

Obr. č. 29 - vzorový protokol XRF (A - Cu-Ni-Cr)

PROTOKOL
Měření vrstvy

LARS Chemie, spol. s r.o.
Radlas 5
602 00 Brno
IČO 26936496

Číslo protokolu:

HELMUT FISCHER GmbH
Industriestrasse 21
71069 Sindelfingen

Fischerscope® **WinFTM XDAL 237**
Měřeno dle ISO 3497.

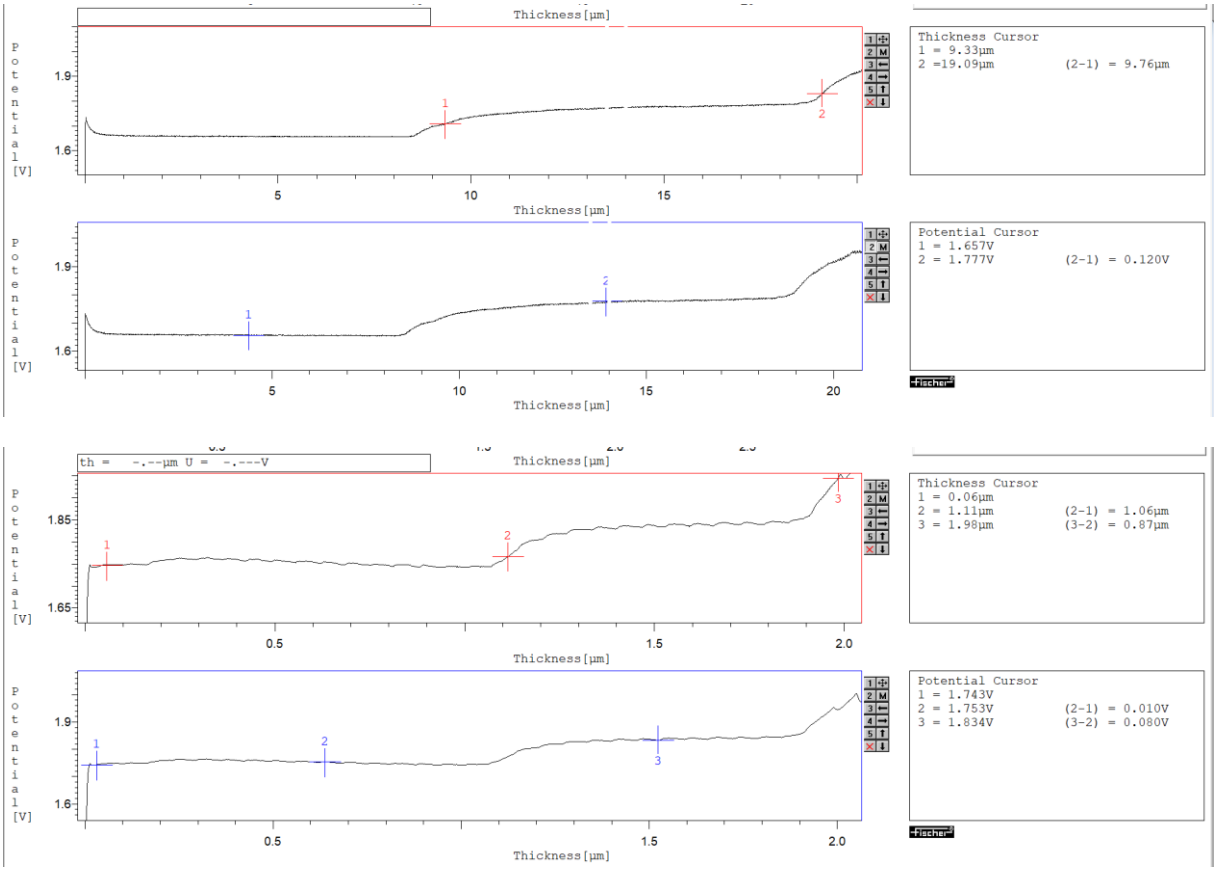
Zákazník:
Typ dílu: Klika_B_Cr
Typ vrstvy: Cr/Ni/Cu/ABS/(Cu)
Požadovaná tloušťka pokovení:

n=	1	Cr 1 =	0.67 µm	Ni 2 =	36.0 µm	Cu 3 =	98.6 µm
n=	2	Cr 1 =	0.39 µm	Ni 2 =	25.9 µm	Cu 3 =	73.6 µm
n=	3	Cr 1 =	0.42 µm	Ni 2 =	23.1 µm	Cu 3 =	69.9 µm
n=	4	Cr 1 =	0.46 µm	Ni 2 =	25.1 µm	Cu 3 =	79.7 µm
n=	5	Cr 1 =	0.48 µm	Ni 2 =	24.8 µm	Cu 3 =	64.1 µm
n=	6	Cr 1 =	0.23 µm	Ni 2 =	10.9 µm	Cu 3 =	39.1 µm
n=	7	Cr 1 =	0.25 µm	Ni 2 =	9.87 µm	Cu 3 =	33.3 µm

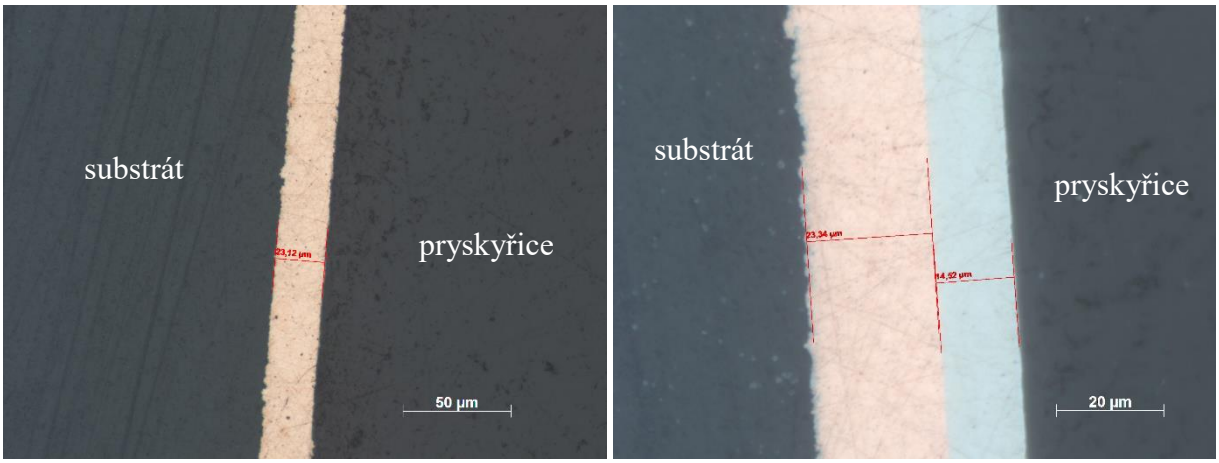
Průměr	0.414 µm	22.2 µm	65.5 µm
Standardní odchylka	0.149 µm	9.12 µm	22.8 µm
C.O.V. (%)	36.06	--------	34.83
Rozsah	0.44 µm	26.1 µm	65.3 µm
Počet měření	7	7	7
Min. hodnota	0.23 µm	9.87 µm	33.3 µm
Max.hodnota	0.67 µm	36.0 µm	98.6 µm
Měřící čas	30 sec		

Měření provedl: Koller
Datum měření: 10.4.2019

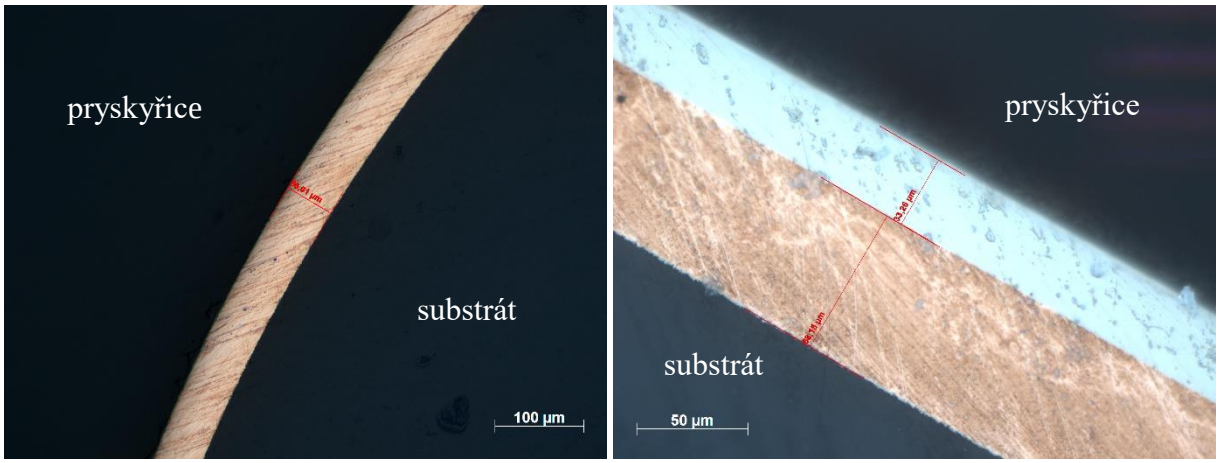
Obr. č. 30 - vzorový protokol XRF (B - Cu-Ni-Cr)



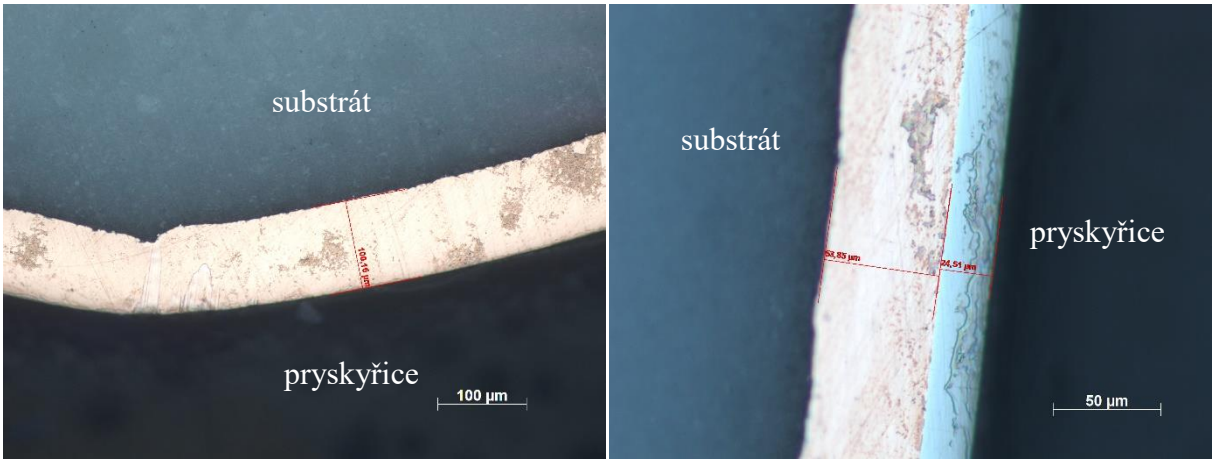
Obr. č. 31 - vzorové grafy STEP testu vz. B - přední strana (nahoře) a vz. D - zadní strana (dole)



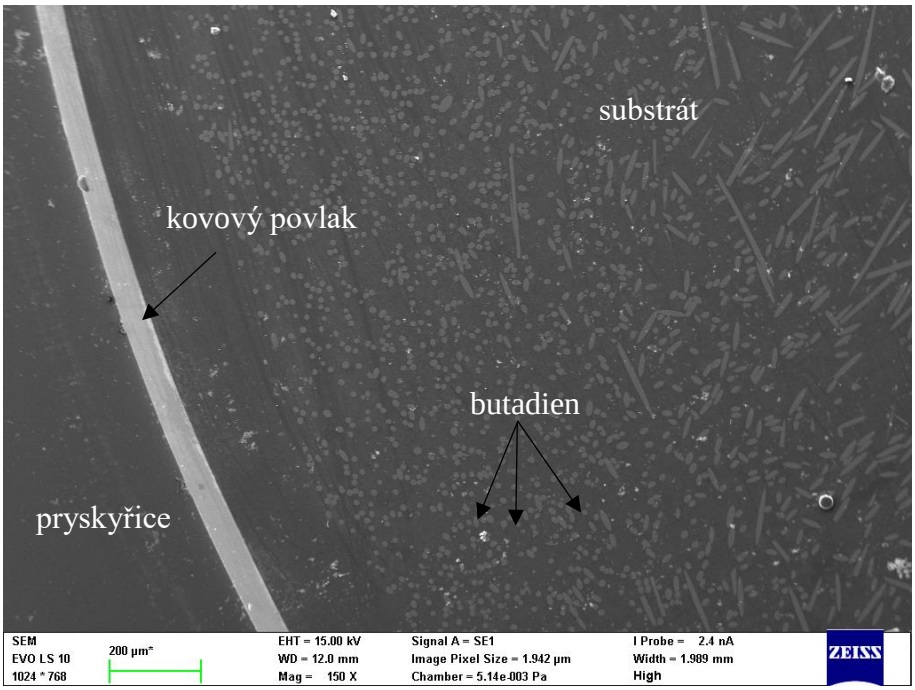
Obr. č. 32 - foto ze světelného mikroskopu - vz. D



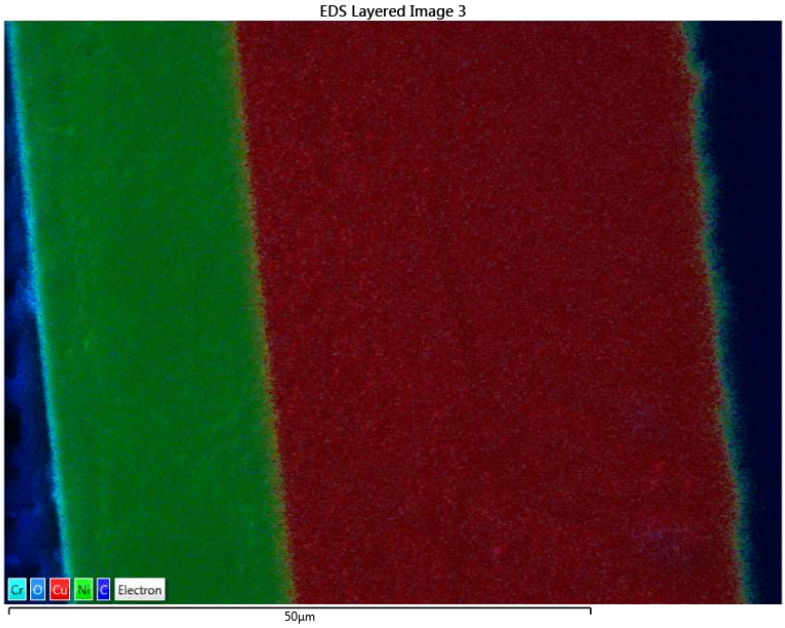
Obr. č. 33 - foto světelného mikroskopu - vz. A



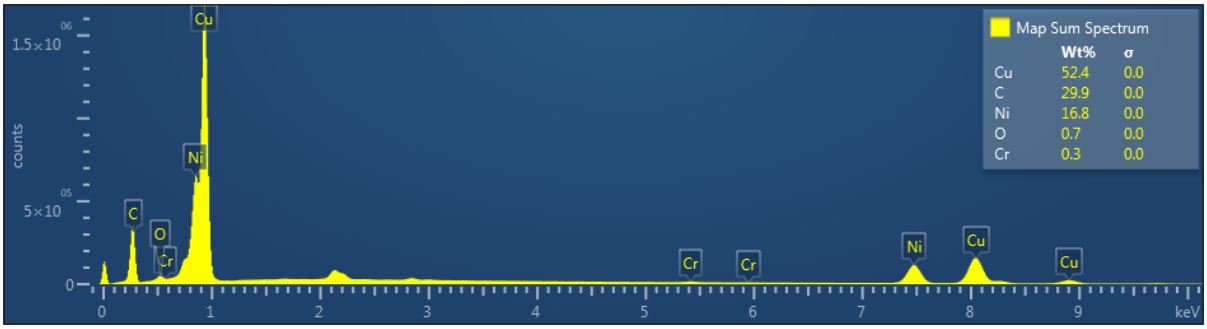
Obr. č. 34 - foto světelného mikroskopu - vz. B



Obr. č. 35 - foto SEM - vz. A



Obr. č. 36 - maping vz. A Cu-Ni-Cr



Obr. č. 37 - prvková analýza vz. A Cu-Ni-Cr